

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DÉBORA DE LIMA ALVES

**PRODUÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO CONDUTOR DE
POLIMETACRILATO DE METILA COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

**RIO DE JANEIRO
2021**

DÉBORA DE LIMA ALVES

PRODUÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO CONDUTOR DE
POLIMETACRILATO DE METILA COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO
POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber, D.Sc
Flávio James Humberto Tommasini
Vieira Ramos, D.Sc.

Rio de Janeiro

2021

©2021

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Lima Alves, Débora de.

PRODUÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO CONDUTOR DE POLIMETACRILATO DE METILA COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA / Débora de Lima Alves. – Rio de Janeiro, 2021.

62 f.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber e Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Engenharia de Materiais, 2021.

1. Nanocompósitos poliméricos. 2. óxido de grafeno reduzido. 3. polimetacrilato de metila. 4. radiação UV-B. i. Pondé Weber, Ricardo (orient.) ii. Humberto Tommasini Vieira Ramos, Flávio James (orient.) iii. Título

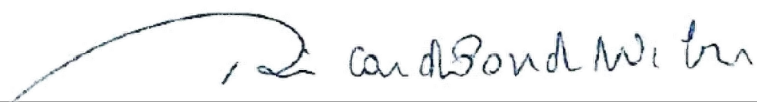
DÉBORA DE LIMA ALVES

**PRODUÇÃO DE UM NANOCOMPÓSITO CONDUTOR
DE POLIMETACRILATO DE METILA COM ÓXIDO DE
GRAFENO REDUZIDO POR RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA**


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia de Materiais.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber e Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos.

Aprovado em Rio de Janeiro, 10 de dezembro de 2021, pela seguinte banca examinadora:



Prof. **Ricardo Pondé Weber** - D.Sc. do IME - Presidente



Prof. **Flávio James Humberto Tommasini Vieira Ramos** - D.Sc. do IMA



Prof. **André Ben-Hur da Silva Figueiredo** - D.Sc. do IME



Prof. **Livia Rodrigues Menezes** - D.Sc. da UFRJ.

Rio de Janeiro
2021

*Esse trabalho é dedicado àqueles que sonham
e são ousados, pois "tudo é possível ao que crê."*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois não teria entrado para o mestrado no Instituto Militar de Engenharia, Deus ainda realiza sonhos! E sem Ele eu não estaria aqui, não teria passado por meio de uma pandemia fazendo quimioterapia e mestrado.

Agradeço a minha família por sempre estar ao meu lado, me incentivando à estudar e pesquisar, me ajudando sempre nos momentos mais difíceis.

Agradeço aos meus familiares e amigos que sempre oraram por mim no meio dessa fase.

Agradeço pelo meu orientador e co-orientador por terem me ajudado até aqui.

Agradeço aos meus amigos e irmãos em Cristo por sempre terem uma palavra de ânimo e renovo, me sustentando durante este processo.

Agradeço à Major Célia que foi um sinal de Deus para eu começar os estudos no IME no tempo certo.

Agradeço à professora Lívia Menezes e ao João Gabriel por terem me ajudado com os ensaios no IMA. E também outros diversos amigos que me ajudaram a realizar os ensaios necessários, inclusive companheiros do laboratório.

Agradeço aos bons técnicos e chefe de laboratório por terem aberto as portas do Cepel para a realização dos ensaios necessários.

Agradeço à "tia" Márcia ter falado com seu amigo de trabalho, professor Paulo Rocha do Instituto de Radioproteção e Dosimetria, com isso ter aberto as portas da PUC para a realização do ensaio de espectroscopia Raman. E ao professor Omar Pandoli por ter disponibilizado seu laboratório.

*“Ora, Àquele que é poderoso para fazer tudo,
muito mais abundantemente além daquilo,
que pedimos ou pensamos,
segundo o poder que em nós opera”
(Bíblia Sagrada, Efésios 3:20)*

RESUMO

Nanocompósitos poliméricos a base de polimetacrilato de metila (*PMMA*) e óxido de grafeno (*GO*) foram sintetizados pela técnica de evaporação de solvente e depois irradiados com radiação ultravioleta (UV-B) em dois tempos diferentes, reduzindo o *GO* na matriz e produzindo nanocompósitos condutores de eletricidade. O filme puro do *PMMA*, *GO* e o efeito da adição da carga sobre as propriedades térmicas, químicas, morfológicas e elétricas foram avaliados utilizando-se das técnicas de termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia raman, espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FT-IR) e medição de resistência elétrica, antes e depois da irradiação. Através da termogravimetria foi observado que a adição de carga ao polímero deixou o material (nanocompósito) termicamente mais estável. Esta estabilidade foi confirmada no ensaio de DSC que também indicou uma maior rigidez das macromoléculas de *PMMA* nos nanocompósitos com o aumento da concentração de *GO*. A análise de FTIR apresentou os grupamentos característicos tanto do *PMMA* bem como do *GO*, além do grupamento característico *rGO*, após a radiação do nanocompósitos, demonstrando que o processo de radiação ultravioleta produziu a redução do grafeno. A espectroscopia Raman identificou as bandas "D" e "G" características do *GO* e *rGO*, apresentando maiores valores do *GO* puro nos nanocompósitos, indicando a interação da matriz com a carga. A medida de resistência elétrica forneceu dados para o cálculo da resistividade dos materiais, mostrando que todos os filmes apresentaram a mesma ordem de grandeza de um material isolante, exceto o *GO* e o nanocompósito com 20% de carga (*GO*). Os nanocompósitos irradiados apresentaram um aumento da condutividade, sendo o maior valor obtido para o nanocompósito com 20% de *rGO*, indicando que quanto maior a concentração de *rGO* maior a condutividade, transformando o *PMMA* de um material isolante a um material semicondutor/condutor.

Palavras-Chave: Nanocompósitos poliméricos, óxido de grafeno reduzido, polimetacrilato de metila, radiação UV-B

ABSTRACT

Polymeric nanocomposites based on polymethyl methacrylate (*PMMA*) and graphene oxide (*GO*) were synthesized by the solvent evaporation technique and then irradiated with ultraviolet radiation (UV-B) at two different times, the *GO* in the matrix and producing electrically conductive nanocomposites. The pure film of *PMMA*, *GO* and the effect of charge addition on thermal, morphological and electrical agents were obtained using thermogravimetry (TGA), differential calorimetry (DSC), Raman spectroscopy techniques, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and electrical resistance evaluation, before and after irradiation. Through thermogravimetry it was observed that the addition of charge to the polymer accumulated the material (nanocomposite) thermally more stable. This stability was confirmed in the DSC test, which also indicated a greater rigidity of the *PMMA* macromolecules in the nanocomposites with increasing concentration of *GO*. An FTIR analysis shows the characteristic clusters of both *PMMA* and *GO*, in addition to the characteristic cluster *rGO*, after the radiation of the nanocomposites, demonstrating that the ultraviolet radiation process produced the reduction of graphene. Raman spectroscopy identified the "D" and "G" bands characteristic of *GO* and *rGO*, elements greater than pure *GO* in nanocomposites, indicating the interaction of the matrix with the charge. The electrical resistance measurement provided data to calculate the resistivity of the materials, showing that all films dissipated the same order of magnitude as an insulated material, except for the *GO* and the nanocomposite with 20 % charge (*GO*). The irradiated nanocomposites experienced an increase in conductivity, the highest external value being for the nanocomposite with 20 % of *rGO*, indicating that the higher the concentration of *rGO* the greater the conductivity, transforming the *PMMA* from an insulating material to a semiconductor/conductive material.

Keywords: polymeric nanocomposites, reduced graphene oxide, polymethyl methacrylate, UV-B radiation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Gráfico de propriedade versus massa molar.	19
Figura 2.2 – Gráfico de resistência à tração na ruptura versus peso molecular.	19
Figura 2.3 – Representações esquemáticas das estruturas moleculares em ambos os estados sólido e fundido; (a) semicristalino, (b) amorfo, e (c) cristais líquidos.	20
Figura 2.4 – Monômero MMA e PMMA	22
Figura 2.5 – Decomposição do PMMA: (a) cisão aleatória da cadeia (b) despolimerização dos radicais livres	23
Figura 2.6 – Curvas termogravimétricas do (a) PtBMA e (b) PMMA	24
Figura 2.7 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores	25
Figura 2.8 – Gráfico comparativo dos materiais e suas respectivas faixas de condutividade elétrica	26
Figura 2.9 – Folha de grafeno 2D como base de construção para todos os outros materiais a base de carbono, na ordem: fulereno, nanotubo de carbono e grafite	27
Figura 2.10–Estrutura da folha de GO	30
Figura 2.11–Classificação dos materiais compósitos	32
Figura 3.1 – (a) PMMA em formato pellet (b) filme de GO (c) solução de GO em DMF (autoria própria, 2020)	37
Figura 4.1 – [Gráfico de análise cromática do PMMA e nanocompósitos antes e depois da radiação.	42
Figura 4.2 – Gráfico de intensidade de cor do PMMA e nanocompósitos antes e depois da radiação.	42
Figura 4.3 – Fotos dos materiais não irradiados e irradiados por 48h e 96h.	44
Figura 4.4 – Curva FT-IR do GO e rGO reduzido por 48h e 96h.	44
Figura 4.5 – Curva FT-IR do PMMA antes e depois da exposição.	44
Figura 4.6 – Curva FT-IR do PMMA/GO 2% e PMMA/rGO 2% reduzido por 48h e 96h.	45
Figura 4.7 – Curva FT-IR do PMMA/GO 8% e PMMA/rGO 8% reduzido por 48h e 96h.	45
Figura 4.8 – Curva FT-IR do PMMA/GO 20% e PMMA/rGO 20% reduzido por 48h e 96h.	45
Figura 4.9 – Curva TGA do GO e rGO.	47
Figura 4.10–Curva TGA do PMMA e compósitos antes da radiação	47
Figura 4.11–Curva TGA do PMMA e compósitos após 48h de radiação.	48
Figura 4.12–Curva TGA do PMMA e compósitos após 96h de radiação.	48

Figura 4.13–Curva DSC do PMMA e compósitos antes da radiação	49
Figura 4.14–Curva DSC do PMMA e compósitos após 48h de radiação.	50
Figura 4.15–Curva DSC do PMMA e compósitos após 96h de radiação.	50
Figura 4.16–Espectroscopia Raman do GO e rGO.	51
Figura 4.17–Raman do PMMA/GO 2% e PMMA/rGO 2% reduzidos por 48h e 96h.	51
Figura 4.18–Raman do PMMA/GO 20% e PMMA/rGO 20% reduzidos por 48h e 96h.	51
Figura 4.19–Variação da condutividade com o tempo do PMMA e nanocompósitos	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades do Grafeno e seus derivados.	28
Tabela 2.2 – Diferentes métodos de obtenção do grafeno.	29
Tabela 4.1 – Comparação entre a espessura dos filmes GO e PMMA antes da radiação e pós UV-B.	41
Tabela 4.2 – Comparação entre a espessura dos filmes compósitos antes da radiação e pós UV-B.	42
Tabela 4.3 – Normalização do grupamento C=O para o PMMA e PMMA/GO 2% antes e depois da irradiação.	46
Tabela 4.4 – Normalização do grupamento C=O para o PMMA/GO 8% e PMMA/GO 20% antes e depois da irradiação.	46
Tabela 4.5 – Valores da resistência dos filmes GO e rGO irradiados por 48h e 96h.	52
Tabela 4.6 – Valores da condutividade elétrica do PMMA e nanocompósitos antes e depois da irradiação.	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD	Deposição química por vapor
DMF	N, N-Dimetilformamida
MMA	Metacrilato de metila
GO	Óxido de grafeno
GP	Grau de polimerização
PANI	Polianilina
PC	Policarbonato
PMMA	Polimetacrilato de metila
PVA	Acetato de polivinila
rGO	Óxido de grafeno reduzido
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_{10}	Temperatura com perda de 10% de massa
T_d	Temperatura máxima de decomposição
UV	Radiação ultravioleta
UV-B	Radiação Ultravioleta tipo B

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Letra grega Sigma
ρ	Letra grega Rhô
A	Símbolo matemático: Área
e	Símbolo matemático: Espessura
I	Símbolo matemático: Razão de intensidade
R	Símbolo matemático: Resistência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	MATERIAIS POLIMÉRICOS	18
2.1.1	CONCEITOS GERAIS	18
2.1.2	POLIMETACRILATO DE METILA	21
2.1.3	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS POLÍMEROS	24
2.1.4	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO PMMA	26
2.2	GRAFENO	27
2.2.1	ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	29
2.3	MATERIAIS COMPÓSITOS	31
2.3.1	TIPOS DE CARGAS E SUAS APLICAÇÕES	32
2.3.2	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	33
2.3.3	NANOCOMPÓSITOS A BASE DE POLIMETACRILATO DE METILA	34
2.3.4	ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO EM MATRIZ POLIMÉRICA	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	MATERIAIS E PRODUÇÃO	36
3.2	RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	37
3.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	38
3.3.1	ANÁLISE MORFOLÓGICA	38
3.3.1.1	MEDIÇÃO DE EXPESSURA	38
3.3.1.2	ANÁLISE DE COLORIMETRIA	38
3.3.2	ENSÁIOS FÍSICO-QUÍMICOS	39
3.3.2.1	INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT- IR)	39
3.3.2.2	TERMOGRAVIMETRIA – TGA	39
3.3.2.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – DSC	39
3.3.2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	39
3.3.3	ENSAIO ELÉTRICO	39
3.3.3.1	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1	ANÁLISE MORFOLÓGICA	41
4.1.1	MEDIÇÃO DE ESPESSURA	41
4.1.2	ANÁLISE DE COLORIMETRIA	42
4.2	ENSÁIOS FÍSICO-QUÍMICOS	44

4.2.1	INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT- IR)	44
4.2.2	TERMOGRAVIMETRIA – TGA	47
4.2.3	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA – DSC	49
4.2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	50
4.3	ENSAIO ELÉTRICO	52
4.3.1	CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	52
5	CONCLUSÃO	55
6	SUGESTÕES	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos são essencialmente isolantes, porém com propriedades únicas, tais como, baixa densidade, alta resistência a corrosão, fácil processabilidade e baixo custo.

O Polimetacrilato de metila (*PMMA*), comercialmente chamado de acrílico é conhecido como um material de baixo custo, mas também com propriedades muito interessantes a serem aplicados na engenharia, tais, como transparência, resistência mecânica, isolamento elétrico e boa estabilidade térmica (1). O *PMMA* pode ser utilizado como substituto do vidro, por conta do seu baixo custo, em áreas externas onde haja exposição a radiação solar, porém podendo sofrer alterações em suas propriedades química, física e mecânica, devido à radiação ultravioleta (UV), por decomposição e fotodegradação (2). Como este material é um bom absorvedor de radiação UV, suas propriedades óticas podem ser modificadas (3).

Por mais de 20 anos os nanomateriais têm sido estudados e aplicados a muitos produtos comerciais como cosméticos, desinfetantes, roupas etc, devido às suas propriedades estruturais. Compósitos à base de grafeno e seus derivados, são denominados de nanomateriais por conta do grafeno ser encontrado na escala nanométrica. Desde a descoberta do grafeno, a comunidade acadêmica tem se dedicado ao estudo de suas propriedades bem como da produção de nanocompósitos adequados a diversos tipos de dispositivos. Possui grande potencial para uso em uma variedade de aplicações como, em armazenamento de energia em baterias, condutores elétricos ou térmicos, aplicações biológicas, filtragem de ar e água, entre outras (4).

Materiais compósitos poliméricos com cargas à base de carbono recebem uma atenção especial, tanto na pesquisa acadêmica quanto na industrial, em virtude da possibilidade de se combinar alta condutividade elétrica com baixo peso, facilidade de processamento e baixo custo (5).

A incorporação de partículas eletricamente condutoras no polímero possibilita a produção dos chamados compósitos poliméricos condutores com aplicações diversas e essenciais em diferentes áreas que necessitam tecnologia de ponta, tais como, piezo elétricos (6), adesivos condutores (7), proteção contra raios de estruturas em aeronaves (8), biointerfaces, eletrônicos utilizáveis, dispositivos fotovoltaicos, músculos artificiais e supercapacitores (9).

Por exibir excelente condutividade térmica e elétrica em relação aos outros reforços, como nanotubo de carbono e MXenos, o grafeno tem capacidade de oferecer excelentes propriedades aos polímeros (10). Estudos indicam que a adição de grafeno à uma matriz polimérica, diminui sua resistividade aumentando sua condutividade elétrica (11). Sua

estrutura consiste em uma folha 2D com estruturas hexagonais em camadas, formada por carbonos de hibridização sp^2 . Há vários métodos de obtenção, cada um com sua vantagem e desvantagem. Há aquele que o produto final é grafeno uniforme, a partir da técnica de deposição química por vapor (CVD), mas tem baixo rendimento e um alto custo. Outro método bem simples é o "scotch-tape", que a partir do grafite é feita uma esfoliação mecânica, gerando grafeno com alta qualidade, mas por ser um método demorado, delicado e também com baixo rendimento não é tão empregado. O método mais utilizado e vantajoso com relação à sua fácil processabilidade, larga escala e baixo custo é a redução do óxido de grafeno (GO) em óxido de grafeno reduzido (rGO) (12) que é um material com propriedades físicas e químicas parecidas com do grafeno.

Então, a produção e caracterização de nanocompósitos poliméricos com adição de grafeno para obtenção de compósitos poliméricos condutores tornou-se de grande interesse para o meio científico e acadêmico bem como para a indústria (11).

Este trabalho teve como objetivo:

- Produzir filmes nanocompósitos de $PMMA$ e GO , com diferentes concentrações;
- Reduzir o GO na matriz por radiação ultravioleta, ou seja, irradiar o nanocompósito $PMMA/GO$;
- Analisar as mudanças físico-químicas, morfológicas e as propriedades elétricas causadas no compósito pela radiação UV, avaliando a influência destas mudanças nas propriedades física, química e elétrica dos compósitos estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais poliméricos

Os polímeros têm sido um dos materiais de grande uso por parte da engenharia, devido as suas diversas propriedades físico-químicas e mecânicas que variam com sua massa molar, tipo de síntese, grau de cristalinidade, polidispersão, processamento e temperatura (13).

Pode ser encontrado na natureza ou sintetizado a partir de pequenas moléculas orgânicas, tendo assim uma vasta aplicação no mercado (14).

2.1.1 Conceitos gerais

A palavra “polímero” se origina do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Ele é composto por diversas unidades de repetição (mero), ligadas com ligações covalentes, gerando assim, uma macromolécula.

Todos os polímeros são macromoléculas, mas nem todas as macromoléculas são polímeros. A matéria prima para a produção do polímero é o monômero, uma molécula com uma unidade (mero) de repetição. O número de meros da cadeia é denominado como grau de polimerização, sendo representado por n ou GP (grau de polimerização).

O polímero também é caracterizado por sua estrutura química e interação inter e intramolecular. Dependendo da estrutura química, do número de meros e dos tipos de ligações, pode-se dividir os polímeros em três grandes classes: plásticos, fibras e elastômeros. Dentro dessas três classes, há uma grande diferença que caracteriza bem, cada uma, o seu módulo de elasticidade; sendo maior para as fibras, depois para os plásticos e por último elastômeros. Os elastômeros, por exemplo, apresenta grande elasticidade à temperatura ambiente, já o plástico apresenta uma deformação elástica menor no estado sólido, porém com uma maior influência da temperatura e pressão. A fibra é definida como um material cilíndrico, com grande razão de aspecto, formada por macromoléculas alinhadas longitudinalmente ou transversalmente, podendo ser flexível ou rígida (15).

As propriedades físico-químicas dos polímeros variam com o comprimento da macromolécula, ou seja, com sua massa molar (ou peso molecular). Durante a síntese do polímero, o comprimento das moléculas podem variar significativamente, dependendo do tipo de polimerização adotado, o que sugere uma maior ou menor dispersão entre as macromoléculas sintetizadas, sugerindo desta forma uma maior ou menor variação das propriedades deste polímero. A Figura 2.1 é um exemplo de como uma propriedade física

varia com o aumento da massa molar e a Figura 2.2, é um exemplo real, da resistência à tração na ruptura com o aumento da massa molar.

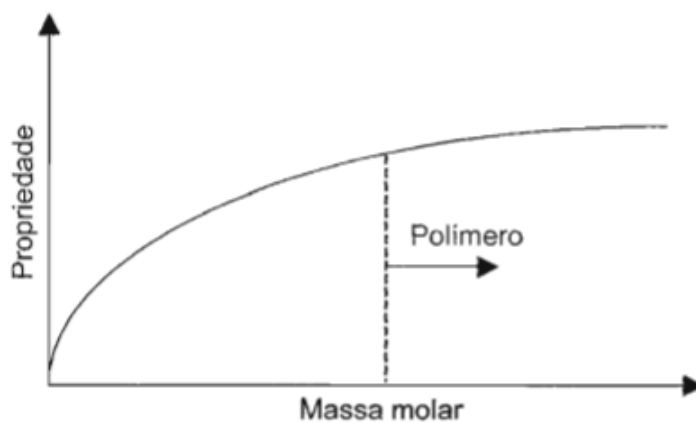


Figura 2.1 – Gráfico de propriedade versus massa molar.

Fonte: CANEVAROLO(13)

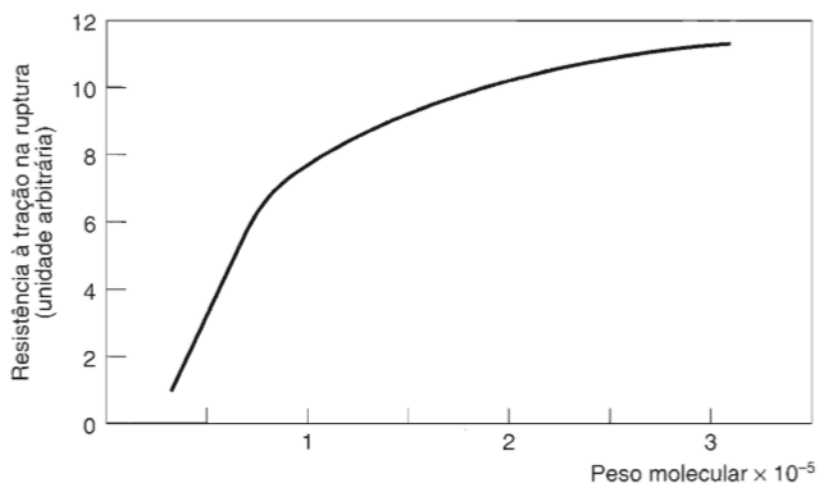


Figura 2.2 – Gráfico de resistência à tração na ruptura versus peso molecular.

Fonte: MANO e MENDES(15)

Existem polímeros de baixa massa molar que são chamados de oligômeros. Do grego “oligomers” (poucas partes), que são geralmente viscosos, com massa molecular da ordem de 10^3 g/mol. Porém nem todos os monômeros geram polímeros, ou seja, se ligam entre si formando uma cadeia macromolecular. Isto é, o monômero necessita ter um mínimo de pontos reativos, que é chamado de funcionalidade. Esta funcionalidade, que deve ser no mínimo, de dois, pode ser uma dupla ligação e/ou grupos funcionais reativos (13).

São encontradas dois tipos de ligações nas cadeias poliméricas: a intramoleculares, entre as moléculas da cadeia, definidas como primárias, sendo mais forte, normalmente

covalente; e as intermoleculares, mais fracas, definidas como secundárias, entre as cadeias, podendo ser pontes de hidrogênio e ligações de Van der Waals. Devido à essas ligações, elas podem se conformar de diferentes maneiras:

- Linearmente: é formada apenas da cadeia principal;
- Ramificada: é formada pela cadeia principal e prolongamentos que surgem da cadeia principal;
- Ligações Cruzadas: é formada por ligações primárias, covalentes, entre as cadeias, impedindo o deslizamento do material, e tornando-o termorrígido.

A conformação das macromoléculas no estado sólido, ou seja a configuração espacial das moléculas, pode ser desordenado (fase amorfa) ou ordenado (fase cristalina). Assim a cristalinidade do polímero é dada pelo alinhamento e ordenação das cadeias em um arranjo tridimensional perfeito. Sendo possível classificar o polímero como amorfo ou semicristalino (o polímero 100% cristalino é difícil de obter) (13). A Figura 2.3 representa o esquema dos arranjos encontrados nos polímeros.

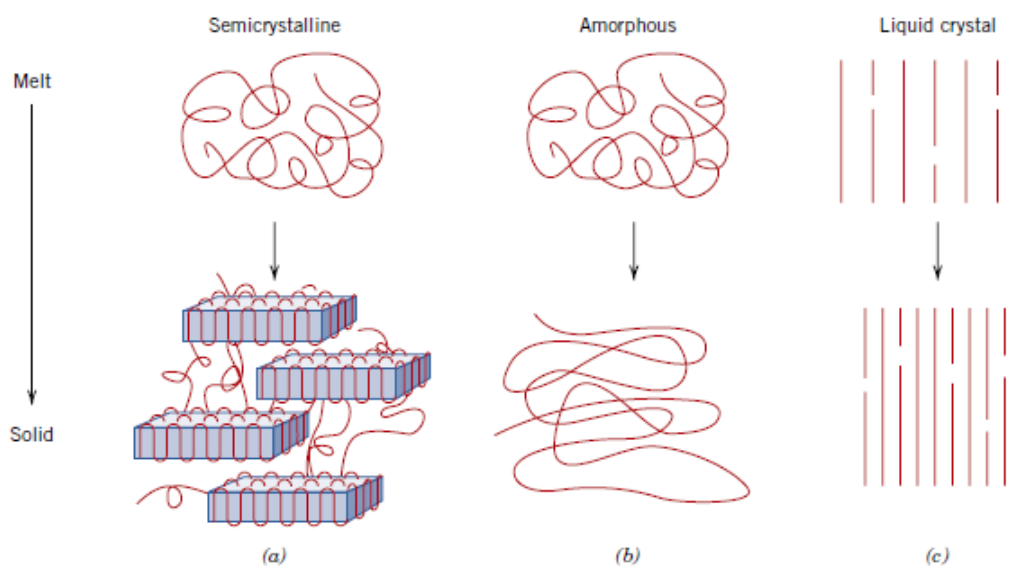


Figura 2.3 – Representações esquemáticas das estruturas moleculares em ambos os estados sólido e fundido; (a) semicristalino, (b) amorfo, e (c) cristais líquidos.

Fonte: CALLISTER e RETHWISCH(14)

O polímero ganha a característica de transparente quando sua estrutura é amorfa, ou seja, não há ordenamento. Quando ele não é transparente, mas somente translúcido, sua ordenação é semicristalina.

Um dos fatores que pode mudar a conformação das cadeias, é a temperatura. A temperatura de transição vítrea (T_g) é uma faixa de temperatura em que a parte amorfa

ganha mobilidade, assumindo a forma borrachosa. Já a temperatura de fusão cristalina (T_m) é uma faixa de temperatura que onde as regiões cristalinas se dissolvem, ou seja, desaparecem e onde o polímero é considerado se fundido, mudando assim do estado borrachoso para o viscoso (13).

Para a formação do polímero é necessário que ocorra um conjunto de reações em que as micromoléculas reagem formando uma molécula de alta massa molar (macromolécula). Essas reações são denominadas de polimerização. Há diversas variáveis que podem influenciar no polímero final, variáveis primárias e secundárias. As primárias são: temperatura de reação, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e agitação. Já as secundárias: tipo de inibidor, de retardador, catalisador, controlador de massa molar, da quantidade de reagentes e demais agentes específicos (13).

A decomposição do polímero ocorre devido à fatores externos quando este é exposto a eles. Polímeros sintéticos e naturais sofrem estabilidade química, devido a ação de determinados agentes como: radiações eletromagnéticas (radiação ultravioleta, infravermelho, raios gama entre outros) e cisalhamento. Porém a estabilidade dos plásticos e elastômeros em altas temperaturas é de maior interesse devido à suas aplicações como nas indústrias automotivas e aeroespaciais, utensílios domésticos entre outros. Quando são submetidos a um tratamento térmico, podem apresentar mudanças em sua estrutura por causa de rupturas das ligações químicas na cadeia principal e lateral, produzindo componentes voláteis. Dependendo dos tipos de componentes, os polímeros podem se despolimerizar, não despolimerizar ou sofrerem reações inter e intra moleculares (16).

Outras classificações possíveis dos polímeros são: quanto a sua origem, ao número de monômeros, a estrutura química da cadeia, ao tipo de encadeamento (como irá formar a cadeia polimérica), a configuração dos átomos, sua taticidade, sua fusibilidade e/ou solubilidade e quanto seu comportamento mecânico (15).

2.1.2 Polimetacrilato de metila

O polimetacrilato de metila é o principal polímero pertencente à família de “polímeros acrílicos” (13). Sua descoberta se deu no ano de 1933, pelos pesquisadores R. Hill e J.W.C.Crawford e pouco tempo depois começou a ser comercializado pelos nomes “Lucite”, “plexiglas”, “acrílico” etc. Em 1940, resinas de acrílico, começaram a ser utilizadas em janelas de aviões. O *PMMA* é um polímero amorfo muito utilizado na engenharia devido ao seu baixo custo de produção e boas propriedades físico-químicas e mecânicas, tais como transparência, resistência mecânica, isolamento elétrico e boa estabilidade térmica (1). Devido a essas características, o *PMMA* é um dos polímeros mais estudados para a fabricação de nano e microcompósitos (17).

O mecanismo de produção do *PMMA* é por polimerização em cadeia ou poliadição,

onde não há perda de massa na reação, sofrendo despolimerização por aquecimento a partir de 180°C. O processo de síntese pode ser dividido em três etapas: iniciação, propagação e terminação, cada um com sua respectiva velocidade. A partir do momento que é iniciado o processo, a propagação é rápida, ou seja, há um alto grau de polimerização e diminuição progressiva dos monômeros, chegando assim à massa molecular final rapidamente (15).

Na produção moderna, o *PMMA* é obtido, principalmente, a partir do propileno, um componente refinado do petróleo. O propileno e benzeno reagem para formar o cumeno ou o isopropilbenzeno. Logo após, o cumeno é oxidado e tratado com ácido, formando acetona. A acetona, por sua vez, é convertida no monômero metacrilato de metila (*MMA*), um líquido inflamável. Esse volume de *MMA* é então polimerizado sobre a influência de iniciadores via radicais livres, formando então o *PMMA* (18). A Figura 2.4, mostra o monômero *MMA* e o *PMMA* formado, a partir dele.

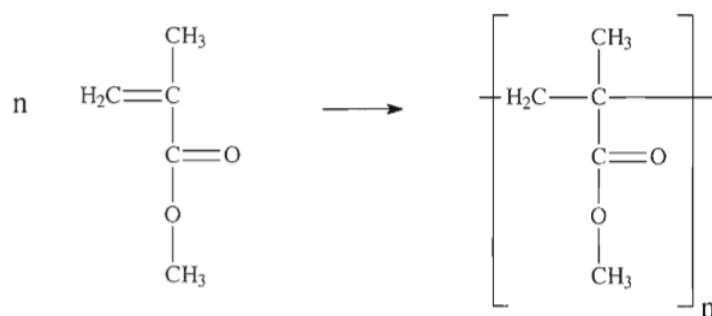


Figura 2.4 – Monômero *MMA* e *PMMA*.

Fonte: CANEVAROLO(13)

Os grupamentos $-CH_3$ e $-COOCH_3$ presentes na cadeia do *PMMA*, agem como obstáculo em seu empacotamento, a cadeia não se estrutura ordenadamente, ou seja, na forma cristalina, e sim em uma estrutura amorfa. Esses grupos também impedem a rotação livre da cadeia em volta das ligações carbono-carbono, resultando em um plástico resistente (18). Por sua alta resistência, além de biocompatibilidade, fácil manipulação e baixa toxicidade (19), permite que a resina seja utilizada como reforço para dentes e dentaduras (20, 21) e para aprimorar essas características mecânicas, várias tentativas foram feitas por meio de reticulação, copolimerização e reforço (22).

O *PMMA* tem uma transmissão quase perfeita da luz visível e, como mantém essas propriedades de transmissão e resistência ao longo dos anos de exposição à radiação ultravioleta e às intempéries, é um substituto ideal para o vidro. Uma aplicação sua usualmente é em letreiros iluminados de propaganda e direções. Também é empregado em claraboias, coberturas de piscinas e de aeronaves e tetos luminosos (18). Como o *PMMA* exibe o índice de refração entre 1,486 a 1,596 e sua transmissão de luz total é chega quase a 92% (23), ele é frequentemente utilizado como fibras ópticas (18).

O "acrílico" pode ser processado por diferentes técnicas, dependendo da sua aplicação. Para obter peças grandes desse material, é necessário polimerizá-lo diretamente em um molde, utilizando a técnica de polimerização em massa, sem passar pelo processo de injeção, pois devido a sua alta massa molecular e conseqüentemente alta viscosidade dificultando a utilização deste processo (23).

Para utilizar o processo por injeção, termoformagem ou extrusão, usa-se a técnica de polimerização em suspensão em que consiste em produzir o polímero em formato de "concha" (pellets) através da agitação da solução aquosa produzida pela polimerização em suspensão. Estes "pellets" serão utilizados na injeção, extrusão ou termoformagem. (15). Dependendo do tamanho, composição, T_g , e peso molecular, os "pellets" podem ser usados em diferentes aplicações: aditivos para sistemas de revestimento para efeitos decorativos, agente de ligação em compostos termoplásticos e agente espessante (24)

A decomposição térmica do *PMMA* ocorre por volta de 180°C , sofrendo uma despolimerização e como resultado final produz quase que 100% do monômero. É um processo via radicais livres, o oposto de sua polimerização. Sua decomposição ocorre por cisão aleatória da cadeia e devido ao impedimento espacial dos grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{COOCH}_3$, não há uma transferência de hidrogênio para o sítio de cisão. Assim, a cisão ocasiona na formação de dois radicais livres, levando à despolimerização. A Figura 2.5 representa a decomposição do *PMMA* descrita.

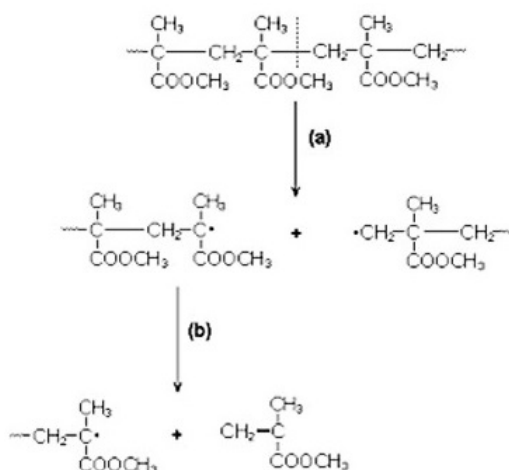


Figura 2.5 – Decomposição do *PMMA*: (a) cisão aleatória da cadeia (b) despolimerização dos radicais livres.

Fonte: LUCAS, SOARES e MONTEIRO(16)

Já nos demais polimetacrilatos, a decomposição pode ocorrer no grupo éster ocasionando uma decomposição diferente do *PMMA*, um exemplo é o polimetacrilato de *t*-butila (*PtBMA*). A técnica de Termogravimetria relaciona a perda de massa com o aumento da temperatura, gerando uma curva de decomposição. Através dela é possível ver

que o *PtBMA* possui duas etapas de decomposição, diferente do *PMMA*, como mostrada na Figura 2.6.

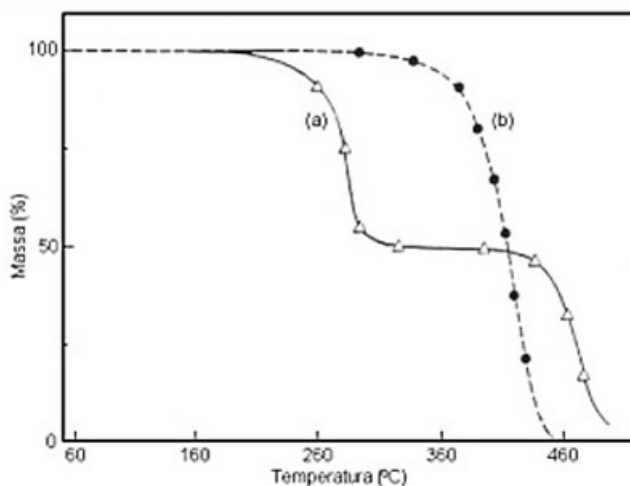


Figura 2.6 – Curvas termogravimétricas do (a) *PtBMA* e (b) *PMMA*.

Fonte: LUCAS, SOARES e MONTEIRO(16)

2.1.3 Propriedades elétricas dos polímeros

A descoberta de polímeros condutores aconteceu no Instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976, quando acidentalmente um estudante adicionou uma quantidade 1.000 vezes maior, de catalisador, necessário para sintetizar o poliacetileno. Nos anos seguintes, pesquisadores conseguiram aumentar sua condutividade dopando com diferentes catalisadores e processamentos, conseguindo alcançar uma condutividade próxima ao cobre metálico em temperatura ambiente ($10^6 \Omega.m$)

Este foi o início da sintetização dos chamados polímeros condutores, também conhecidos como “metais sintéticos”, por possuírem propriedades ópticas, magnéticas e elétricas dos metais e semicondutores.

A condutividade elétrica nesses polímeros é devido às suas ligações duplas conjugadas que geram um fluxo de elétrons através da sua ligação π , ou seja, eles não estão localizados somente em uma parte da cadeia, são compartilhados pelos átomos na cadeia principal do polímero (14). Esses elétrons podem ser facilmente removidos ou adicionados por meio de agentes oxidantes ou redutores e nessa transferência de carga o polímero pode ser transformado em isolante, semicondutor ou condutor. Os agentes são chamados de “dopantes”, assim como nos materiais semicondutores (25). Em sua maioria, os metais, são extremamente bons condutores de eletricidade. Quando se fala de condutividade elétrica, se refere à energia necessária para o elétron sair da banda de valência e ir para a banda de

condução. Os semicondutores necessitam de uma energia maior a passagem de elétrons de uma banda para outra acontecer, sendo assim, adicionam-se concentrações controladas de impurezas doadoras ou receptoras de elétrons por diferentes técnicas. Essa técnica intencional se chama dopagem (14) e em sua maioria, esses portadores de carga são gerados à temperatura ambiente, ou seja, o material terá uma grande condutividade com o objetivo de ser utilizado em dispositivos eletrônicos.

Porém a quantidade necessária de "dopante" que deve ser adicionada ao polímero para haver a mudança de propriedade do estado isolante para semicondutor ou condutor, é alta, podendo chegar a quase metade da massa total do material (25). Na Figura 2.7, estão exemplificados polímeros considerados condutores.

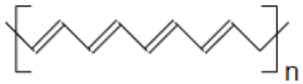
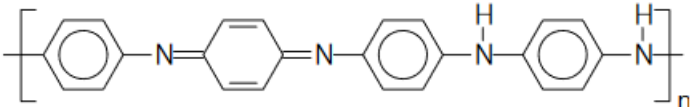
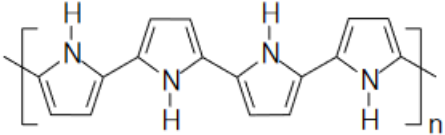
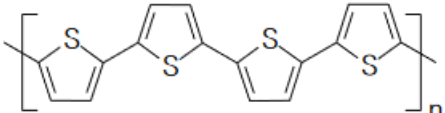
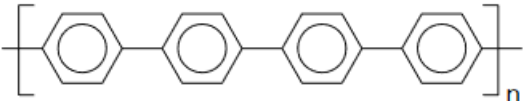
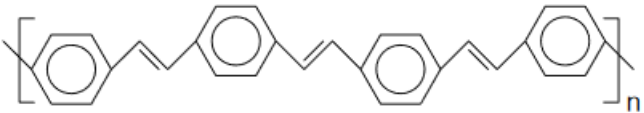
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiófeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 2.7 – Estrutura dos principais polímeros intrinsecamente condutores.

Fonte: FAEZ et al.(25).

Esses polímeros condutores têm potencial para serem usados em um conjunto

de aplicações, por apresentarem baixa massa específica e por serem flexíveis. Uma das aplicações é como baterias recarregáveis e células de combustíveis que empregam eletrodos poliméricos. Em muitos aspectos, essas baterias são superiores aos seus análogos metálicos. Outras possíveis aplicações incluem as fiações em aeronaves e em componentes aeroespaciais, revestimentos antiestática para vestimentas, materiais para filtragem eletromagnética e dispositivos eletrônicos (por exemplo, transistores e diodos). Há também os polímeros condutores que exibem o fenômeno da eletroluminescência, isto é, a emissão de luz estimulada por uma corrente elétrica (14).

2.1.4 Propriedades elétricas do PMMA

Bons condutores são os materiais metálicos, apresentando condutividades da ordem de $10^7(\Omega.m)^{-1}$. Os materiais com condutividades muito baixas variam sua condutividade entre 10^{-10} e $10^{-20}(\Omega.m)^{-1}$; esses materiais são chamados de isolantes elétricos. Já os materiais com condutividades intermediárias, geralmente entre 10^{-6} e $10^{-4}(\Omega.m)^{-1}$ são denominados semicondutores. A Figura 2.8 mostra as faixas de condutividade elétrica para os vários tipos de materiais.

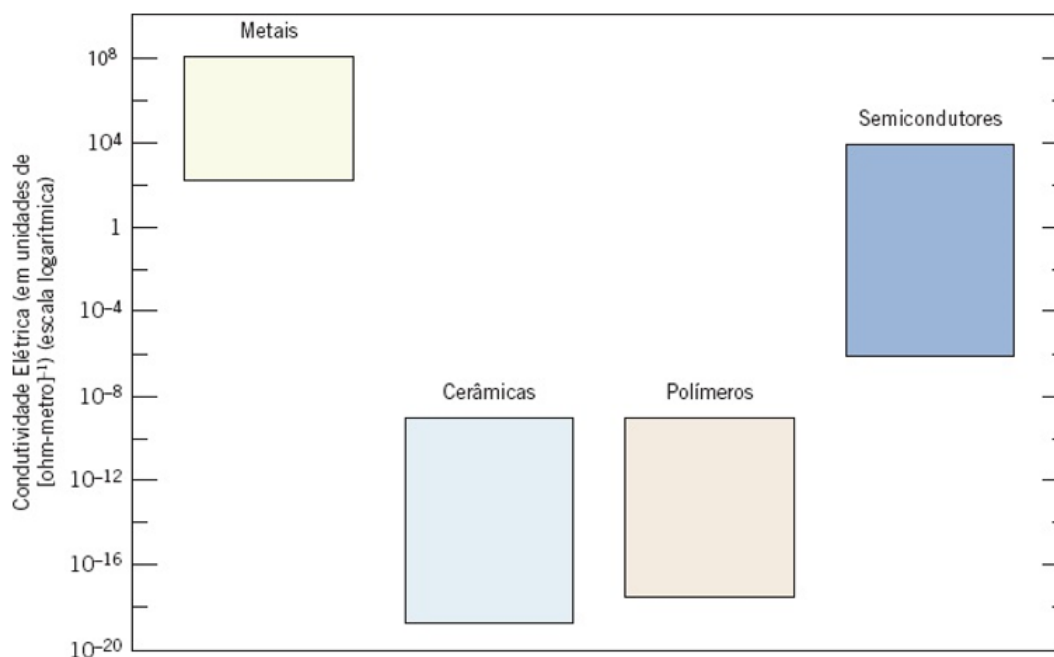


Figura 2.8 – Gráfico comparativo dos materiais e suas respectivas faixas de condutividade elétrica.

Fonte: CALLISTER e RETHWISCH(14)

O *PMMA*, como qualquer outro acrílico é um polímero isolante. Sua condutividade, geralmente, é na ordem de $10^{-11}(\Omega.m)^{-1}$. Para ser usado com objetivo de ser condutor de

eletricidade, é necessário acrescentar um outro material com características condutoras, sintetizando assim, um novo material (26).

2.2 Grafeno

Grafeno é um material, na ordem de nanômetros, descoberto em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester. Antes, era apenas um material teórico, usado para descrever as propriedades de nanotubos de carbonos, fulerenos, grafites etc. Sua estrutura é formada por uma folha de átomos de carbono 2 D, se agrupando em hexágonos e cada carbono possui quatro elétrons de valência. Os três elétrons de valência formam o orbital de hibridização sp^2 , formando então a ligação π NOVOSELOV et al.(27). São ligações extremamente resistentes e ainda sim flexíveis, o que permitem que as folhas sejam dobradas (14). Na Figura 2.9 está representado o grafeno e seus derivados.

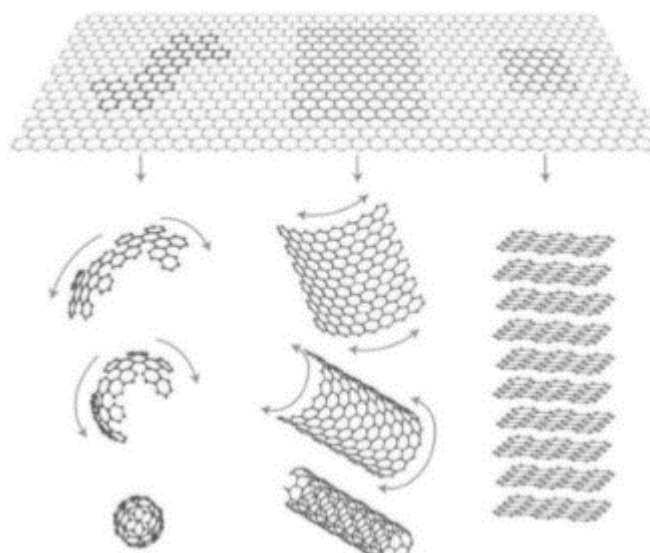


Figura 2.9 – Folha de grafeno 2D como base de construção para todos os outros materiais a base de carbono, na ordem: fulceno, nanotubo de carbono e grafite.

Fonte: VIEIRA e VILAR(12)

O grafeno tem excelentes propriedades térmicas, elétricas e mecânicas devido às suas características morfológicas e estruturais. Ele é classificado conforme ao número de folhas empilhadas: "mono layer" (uma camada), "double-layer" (duas camadas) e "few layer" (entre duas e dez camadas). Baseada em sua oxidação, a estrutura do grafeno pode ser dividida em duas: óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. As bordas de sua folha possuem formato zigue-zague ou formato cadeira e podem ser observadas simultaneamente em quase todas as formas de síntese do grafeno. O que pode ajudar na fabricação de alguns materiais específicos.

As propriedades superiores dos materiais são associadas àqueles que foram feitos com o grafeno de única camada. Porém, a fabricação do grafeno única camada é difícil em temperatura ambiente. Se as folhas não estiverem bem isoladas, elas tendem a se aglomerar formando grafite novamente, ou seja, muitas camadas por causa das interações Van der Waals e ligações π . Para reduzir essas forças coesivas é necessário modificar sua superfície, porém com isso, suas propriedades químicas e físicas são alteradas.

O grafeno pode ser modificado pela adição de grupos, moléculas ou até polímeros em sua superfície. Há várias maneiras de funcionaliza-lo dependendo dos materiais utilizados e métodos, pode ser classificado como substitucional/dopagem de elétron e funcionalização não-covalente e covalente. A funcionalização covalente se torna difícil para o grafeno quando se comparado com o *GO*, justamente devido a falta dos grupamento oxigenados em sua superfície. A funcionalização não-covalente (ligações de hidrogênio, ligações π , ligações iônicas e interações eletrostáticas) é uma técnica simples em que existe uma grande interação entre as forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre as moléculas adicionadas e o grafeno. Trazendo grandes vantagens como, a melhora na dispersão e estabilidade do grafeno, além de manter sua estrutura uniforme (10).

A Tabela 2.1 traz uma comparação de propriedades entre o grafeno e alguns de seus derivados. Suas principais características são: altas condutividades térmicas e elétricas, boa resistência mecânica, transparência, flexibilidade e alta área superficial. Ele vem sendo bastante explorado devido a seus atributos, é encontrado em materiais compósitos, fotoeletrônicos, sistemas de armazenamento de energia, sensores e sondas, dispositivos eletrônicos etc (12).

Propriedade	C_{60} (fulerita)	Nanotubos de carbono (parede única)	Grafeno (no plano)
Massa específica (g/cm^{-1})	1,69	1,33-1,44	-
Resistência Mecânica (MPa)	-	13.000-53.000	130.000
Módulo de elasticidade (GPa)	-	1.000	1.000
Condutividade térmica (W/m.K)	0,4	~ 2.000	3.000-5.000
Resistividade elétrica ($\Omega.m$)	10^{14}	10^{-6}	10^{-8}

Tabela 2.1 – Propriedades do Grafeno e seus derivados.

Fonte: Adaptada de CALLISTER e RETHWISCH(14)

Há vários modos de obtenção do grafeno e conforme os anos, eles vêm sendo aper-

feixoados, podendo ser produzido a partir do grafite, óxido de grafite ou óxido de grafeno, constituindo-se em um novo material. Como mostrado na Tabela 2.2, os processos utilizados para ter um grafeno com uma estrutura altamente perfeita e excelentes propriedades são: esfoliação mecânica e deposição química por vapor, podendo ser aplicada em estudo básico do material ou eletrônicos à base de grafeno, mas eles têm a desvantagem do custo elevado, são demorados e não rendem grandes quantidades. O processo com maior vantagem que resulta em um produto em larga escala e baixo custo é a redução do óxido de grafeno (*GO*) em óxido de grafeno reduzido (28, 12). O método por esfoliação em fase líquida é o que produz material em larga escala, tem o menor custo e o mais utilizada quando se trata da produção de compósitos condutores e dispositivos eletrônicos (12).

Métodos de preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens
Esfoliação mecânica	Grafite pirolítico	Scotch-tape	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado e baixo rendimento
Crescimento epitaxial CVD	Hidro-carbonetos	Deposição química em vapor	Boa qualidade e uniforme	Baixo rendimento, temperatura e custo elevados
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação, oxidação do grafite e redução	Alto rendimento baixo custo e fácil processamento	Defeitos estruturais
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em meios orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala, baixo custo e prático	Demorado, impuro

Tabela 2.2 – Diferentes métodos de obtenção do grafeno.

Fonte: Adaptada de VIEIRA e VILAR(12)

2.2.1 Óxido de grafeno reduzido

O *GO* é o precursor mais utilizado para a síntese do grafeno. O método que vem se mostrando promissor, é o da esfoliação em fase líquida do grafite, que consiste em reações químicas para separar as camadas do grafite, adicionando-se oxigênio entre elas e tendo como produto final uma solução de *GO*. A partir dessa solução, é feita uma redução química, térmica ou fotoquímica do *GO*, resultando em *rGO* (10). Cada método tem sua própria complexidade, vantagem e desvantagem (28).

A estrutura do *GO* é formada por uma folha de grafeno com defeitos e grupamentos “óxidos”, como hidroxila, carboxila, epóxi e cetona, como mostra a Figura 2.10. Esses

grupamentos funcionais presentes na sua superfície ajudam a alterar as interações Van der Waals fazendo-o solúvel em meio aquoso e solventes orgânicos (10). Ele é um material notável, com uma razão de aspecto extremamente alta, baixa densidade, alta resistência, uma estrutura plana grafitizada única e de fácil funcionalização da superfície. Esses são fatores importantes para melhorar a área de contato com o polímero (29).

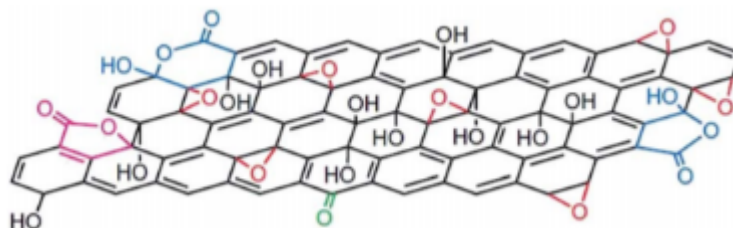


Figura 2.10 – Estrutura da folha de GO.

Fonte: SINGH e SINGH(28)

O método mais utilizado por ter um alto rendimento e baixo custo esfoliação é chamada de "método de Hummers modificado". Ele utiliza o grafite como precursor e no fim é obtida uma solução de *GO*. A partir do *GO*, é feita uma reação de redução para ter como produto final o *rGO*. É um dos métodos mais comuns, pois o *rGO* tem propriedades físicas e químicas parecidas com o grafeno. Sua alta condutividade elétrica é também, particularmente, importante para a aplicação de nanodispositivos (28). Abaixo encontra-se o sistema simplificado para a obtenção de *GO* (30):

- Uma quantidade de grafite é colocada no recipiente;
- São adicionados os ácidos sulfúrico e permanganato de potássio (H_2SO_4 e $KMnO_4$), afim de separar as camadas do grafite, adicionando oxigênio e mantendo a temperatura, juntamente com um banho de gelo;
- Água em alta temperatura é acrescentada em seguida;
- O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é adicionado, mudando a coloração da solução de preta para marrom e neutralizando-a;
- A solução é lavada com ácido clorídrico (HCl), afim de retirar os íons metálicos;
- Novamente a solução é lavada, só que dessa vez com água deionizada (DI);
- A solução de *GO* é centrifugada algumas vezes com o objetivo de diminuir a acidez remanescente.

Devido aos defeitos introduzidos na rede pela oxidação do grafite, como ligações de ácidos carboxílicos, cetonas, hidroxilas, epóxidos e água adsorvida na estrutura do

material, ele é isolante, diferente do grafeno. Esses defeitos introduzem ligações do tipo sp^3 , deixando a estrutura rugosa e com dobras, diminuindo assim a mobilidade eletrônica (28).

Vários métodos de redução do *GO* têm sido empregados para minimizar a quantidade de oxigênio na sua superfície e então restaurando as propriedades do grafeno, como por exemplo aumentando sua condutividade elétrica. Algumas das estratégias mais importantes envolvem tratamentos químicos, térmicos ou laser. Mais especificamente, hidrazina, ácido iodídrico (*HI*), complexos de elétrons em amônia líquida, partículas de metal, hidróxido de sódio e laser infravermelho podem remover os grupos contendo oxigênio das superfícies de óxido de grafeno e restaurar a hibridização de orbitais eletrônicos sp^2 (31). Cada método possui uma vantagem e desvantagem. O método de redução química possui a desvantagem de produzir descartes químicos; a redução térmica necessita-se de altas temperaturas; a redução à laser ultravioleta não tem necessidade de uso de reagentes e nem altas temperaturas (32), além disso o *rGO* tem baixos valores de resistência de folha (33).

2.3 Materiais compósitos

Um material compósito, pode ser definido de maneira geral como, a junção de 2 ou mais materiais diferentes, combinando o melhor de suas propriedades. Ele têm a sua origem na própria natureza. A madeira, por exemplo, é constituída por fortes e flexíveis fibras de celulose ligadas por um plástico natural chamado lignina. Outro exemplo: o osso humano é um composto natural de hidróxi-apatita impregnado por colágeno. A indústria produz materiais compósitos como o concreto reforçado, os tijolos secos ao ar com palha (34), ligas metálicas, cerâmicas e polímeros de multifásicos (14).

A maioria desses materiais são compostos apenas por 2 fases: a matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As características do material podem ser analisadas conforme a fase dispersa está presente, pela geometria ou quantidade, ela também é chamada de reforço.

A Figura 2.11, representa a classificação dos tipos de materiais compósitos. Os reforçados com partículas têm que ter dimensões aproximadamente iguais. Os reforçados com fibra, sua carga tem que possuir uma grande razão de aspecto em relação a matriz. Os compósitos estruturais são aqueles que possuem várias camadas, esboçados para apresentarem baixa massa específica. E os nanocompósitos são aqueles com dispersão de partículas na ordem de nanômetros (14).



Figura 2.11 – Classificação dos materiais compósitos

Fonte: CALLISTER e RETHWISCH(14).

2.3.1 Tipos de cargas e suas Aplicações

Há aqueles reforçados com partículas. Elas podem apresentar grande variação nos seus formatos, mas é necessário que possuam dimensões próximas em todas as direções. O concreto, composto por cimento (matriz) e areia e brita (carga), é um exemplo de compósito com partículas grandes. Ele é produzido pela mistura de determinadas quantidades de cimento, areia, brita, água e aditivos. Quanto menor o tamanho das partículas e mais homogêneo estiver dispersa pela matriz, o reforço terá maior efetividade. A fração volumétrica também interfere, pois quanto maior a quantidade da carga, melhor a propriedade da matriz (14).

Outros exemplos de compósitos reforçados com partículas dispersas na matriz é o compósito polimérico reforçado com grafite, com um grande potencial para ser usado como blindagem de interferência e dissipação eletrostática (35). E para uma aplicação de restauração dentária, o compósito com partículas de alumina dispersas em matrizes cerâmicas e poliméricas, a fim de melhorar a resistência e superfície do material (36) é produzido.

Os compósitos reforçados por fibras têm suas características mecânicas melhoradas, mas não depende apenas da propriedade da fibra, mas também do seu comprimento, alinhamento (ou desalinhamento) e diâmetro. Todas essas características interferem na propriedade do material compósito. A matriz dos compósitos fibrosos mais comuns é metálica e polimérica, pois é desejável alguma ductilidade. Um exemplo são os compósitos reforçados com fibra de vidro, geralmente são utilizados em automóveis e cascos de barcos, tubulações de plástico entre outros. Apesar de apresentarem resistências elevadas, eles não exibem a rigidez necessária para algumas aplicações (por exemplo, como elementos

estruturais para aviões e pontes) (14).

Compósitos estruturais ou laminados é composto por painéis ou camadas colados uns nos outros. As propriedades do laminado dependem de vários fatores, incluindo como a direção de alta resistência varia de camada para camada. As aplicações que utilizam compósitos laminados são principalmente nos setores aeronáutico, automotivo, marítimo e de construção e infraestrutura civil (14).

Os nanocompósitos são uma nova classe de materiais compostos por nanopartículas inseridas em uma matriz, podem ser chamados também de nanomateriais. Nos últimos anos, houve um grande crescimento na área de materiais nanoestruturados ou nanocompósitos, à base de carbono para revestimentos caracterizados por alta dureza, boa tenacidade e baixo atrito (37), uso de supercapacitores flexíveis (38) e uso em pontas de probes no microscópio eletrônico de varredura para caracterizar nanomateriais (39). Em borrachas para aumentar sua durabilidade (40), para melhorar as propriedades térmicas e mecânicas (41) e uso como tecido do corpo humano (42). À base de partículas metálicas para uso de na indústria aeroespacial, automotiva e de eletrônicos (43, 44, 45). A diminuição das partículas para a escala nano, faz com que elas tenham outras propriedades físicas e químicas, diferentes de quando estavam em escalas maiores, isso porque aumenta a razão área/volume e o tamanho de partículas é menor.

2.3.2 Nanocompósitos poliméricos

As matrizes poliméricas possuem uma variedade de propriedades físico-químicas, sendo possível produzir nanocompósitos avançados. Sendo elas: elastômeros, termoplásticos, resinas epóxi, copolímeros em bloco e hidrogéis (31).

As cargas são incorporadas aos polímeros com o objetivo de modificar suas propriedades ou de reduzir o custo dessas composições. De acordo com a capacidade de reforço pode-se classificar as cargas como: a) carga inerte ou enchimento: são partículas sólidas, substancialmente inertes quimicamente, que são adicionadas aos polímeros em quantidades suficientes para diminuir os custos; b) carga ativa ou reforçante: propiciam a modificação de propriedades, como por exemplo, o aumento da resistência à tração (34).

Um dos maiores desafios na preparação de nanocompósitos poliméricos é ser capaz de obter uma boa dispersão das nanopartículas, por causa disso, as propriedades dos nanocompósitos podem ficar comprometidas devida a má distribuição. O material pode ser formado pela técnica de evaporação de solvente ou disperso em água ao invés de solvente e pela mistura de fusão da matriz com a nanopartícula (46).

Para o material ser classificado como nanocompósito é necessário que sua carga esteja na escala nanométrica. Os nanocompósitos surgiram nas últimas décadas como uma nova classe de material promissora que tem a vantagem de ter sua área interfacial específica

maior, interações interfaciais controladas e alta conformidade. A incompatibilidade das propriedades físicas dos componentes se tornam menos crítica e a área interfacial entre o reforço e a matriz é maximizada e então a força interfacial pode ser melhorada (31). Por isso, podem ser projetados com propriedades superiores que os materiais usuais, são elas: ópticas, mecânicas, térmica, elétricas, magnéticas etc. Além disso, essas características podem ser adaptadas para aplicações específicas (14).

2.3.3 Nanocompósitos a base de Polimetacrilato de metila

Nos últimos anos, compósitos à base de *PMMA*, têm sido explorados e produzidos. Ele pode ser considerado uma boa matriz para nanopartículas orgânicas devido à boa adesão em sua superfície, modificando as propriedades da matriz (47). Várias abordagens *in situ* e/ou *ex situ* têm sido utilizadas para dispersar excipientes na matriz do *PMMA*. Os principais métodos para uma dispersão efetiva de uma carga em forma de pó são agitação magnética e método ultrassônico. Variando o tempo potência, repetições e utilizados nos diferentes estágios de preparação (17).

Um dos usos do *PMMA* é como célula solar. Bashir e colaboradores (48) produziram um nanocompósito de *PMMA*, acetato de polivinila (*PVA*) e fulereno com o objetivo de reproduzir um material para ser aplicado como célula fotovoltaica. Por causa de sua transparência, resistência à intemperes e radiação UV, é um candidato para o uso de energia solar e resistência. Apesar de ser um material isolante e não condutor térmico, a adição de partículas com essas características conseguem modificar essas propriedades. Conseguiram então detectar que o nanocompósito absorve os fótons UV incidentes e reemite-os com comprimentos de onda mais longos que correspondem à resposta espectral de células fotovoltaicas .

Outro aplicação é na indústria aeroespacial. Zhimin e colaboradores (49) sintetizaram um nanocompósito de *PMMA* com partículas de polianilina (*PANI*), um polímero condutor, com o objetivo de proteger a carga interna em uma espaçonave. Pelo *PMMA* ser um material isolante, ele pode ser usado como um protetor de carga interna em espaçonaves. Essa carga interna refere-se ao acúmulo de carga elétrica, devido a partículas do ambiente do espaço externo. Isso ocorre em qualquer lugar dentro da estrutura da espaçonave, exceto em sua superfície. Então, torna-se um problema quando a carga armazenada sofre uma súbito descarga ou quebra dielétrica. Nanopartículas de *PANI* foram adicionadas em uma das superfícies do filme de *PMMA*, e então o nanocompósito *PMMA/PAN* pode fazer um trabalho duplo. De um lado atuou como isolante prevenindo curtos-circuitos entre dispositivos eletrônicos e do outro (o lado com o *PAN*) foi responsável por remover a carga eletrostática acumulada no circuito .

As propriedades ópticas dos compósitos à base *PMMA* dependem das propriedades elétrica e óptica dos dopantes adicionados (50). Yahia e colaboradores (47) produziram um

nanocompósito de *PMMA* violeta de metila-6B como um filtro de radiação UV. Ele pode ser utilizado como um filtro óptico de radiação à laser, filtrando somente os comprimentos de onda desejáveis. Então, foi produzido um nanocompósito capaz de bloquear radiações no espectro de luz visível.

2.3.4 Óxido de grafeno reduzido em matriz polimérica

O número de estudos de nanocompósitos à base de grafeno cresceu muito desde 2006 e continua crescendo devido à suas propriedades mecânicas, condutividade elétrica, transporte fotônicos e anisotrópicos, baixa permeabilidade e fluorescência. Já foi demonstrado que a adição de uma pequena parte de grafeno pode melhorar a performance de uma variedade de matrizes poliméricas. O grafeno e seus derivados (*GO* e *rGO*) mostram um grande potencial para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas dos materiais poliméricos relevantes para uma aplicação em demanda (31).

A preparação de um nanocompósito com partículas nanométricas é um desafio por conta do tamanho e distribuição. Por exemplo, nanotubos de carbono têm a tendência de se agruparem, no caso do grafeno e óxido de grafeno pode ocorrer, mas em uma frequência menor que os nanotubos (46).

Utilizado como sensor, KeSong reporta (31) que quando o *rGO* misturado ao Nafion (um copolímero), gerou um nanocompósito eletroquimicamente ativo. Podendo ser usado como sensor para detectar níveis de elementos tóxicos, como chumbo e cádmio. Shazad e colaboradores (4), produziram o nanocompósito *PMMA/rGO* e também o utilizam como um sensor, só que de radiação gama.

Quando *rGO* é adicionado à matriz de acrilonitrilas, como o poli(acrilonitrila) (PAN), o nanocompósito resultou em melhores estabilidades térmicas e propriedades mecânicas, seu módulo de elasticidade que aumentou. Já quando foi adicionado na matriz de ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) formando o nanocompósito *ABS/rGO*, ele exibiu excelente condutividade elétrica (10).

Polycarbonato (PC) é de grande uso na indústria aeroespacial, eletrônica e fotônicos. Jiang e colaboradores (51) estudaram a relação da condutividade elétrica com o volume livre na cadeia do *PC* quando diferentes concentrações de *rGO* são adicionadas. Os estudo mostrou que há uma relação direta entre o volume livre e a condutividade, o que significa que o volume livre é uma parte fundamental para determinar quando o material passa de isolante para condutor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Produção

Os filmes estudados são:

- *GO*;
- *rGO*;
- *PMMA*;
- *PMMA/GO* 2 %;
- *PMMA/GO* 8%;
- *PMMA/GO* 20 %;
- *PMMA/rGO* 2 %;
- *PMMA/rGO* 8 %;
- *PMMA/rGO* 20 %.

Os filmes de *PMMA* e compósitos, foram confeccionados pela técnica de evaporação de solvente (52), que consiste na mistura de dois materiais diferentes dissolvidos no mesmo solvente. Na literatura são encontrados nanocompósitos de *PMMA/rGO*, ou seja, o *GO* é reduzido e depois introduzido na matriz polimérica, a fim de produzir nanocompósitos condutores de eletricidade (53, 26).

O grafite utilizado para a produção do *GO* e conseqüentemente o *rGO*, pertence à Nacional de Grafite, sendo o *GO* produzido no Instituto Militar de Engenharia pelo Método de Hummers modificado (30). Para a formação do filme, foi necessário secar, a solução de *GO* suspensa em água DI, à vácuo por 48h. Depois disso, foi feita uma solução com o filme formado, dispersando-o em N, N-Dimetilformamida (*DMF*), segundo estudos, esse solvente ajuda na estabilidade do *GO*, ou seja, não há aglomeração do material (54). Para uma melhor dispersão, foi utilizado o ultrassom por 4h. Produzindo uma solução com 0,06g/mL de concentração de *GO*.

O *PMMA* foi cedido pela empresa MMA Soluções em formato de miçanga. Posteriormente, foi dissolvido em *DMF* para a formação do filme puro de *PMMA* e os nanocompósitos.

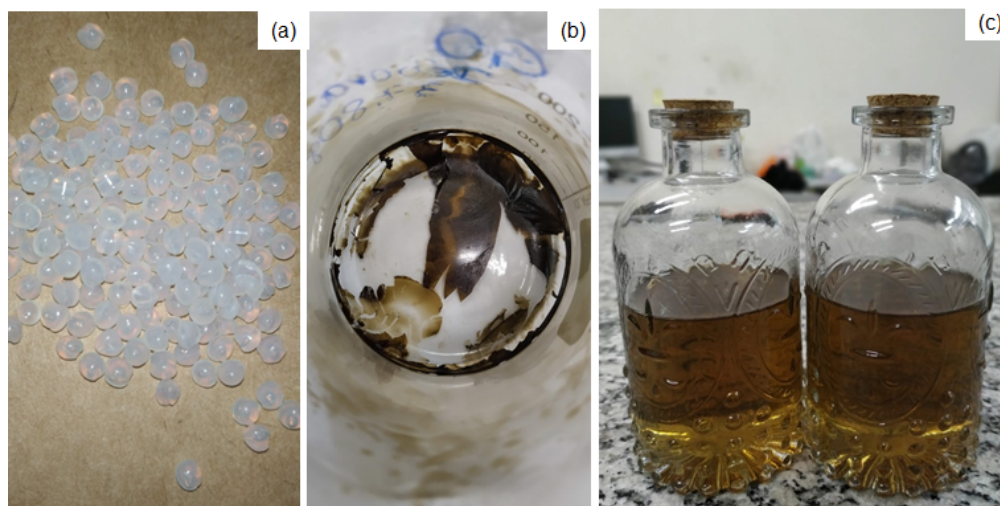


Figura 3.1 – (a) PMMA em formato pellet (b) filme de GO (c) solução de GO em DMF (autoria própria, 2020)

A Figura 3.1 mostra como o *PMMA* foi recebido, o filme de *GO* obtido à vácuo e a solução de *GO* em *DMF*.

Para a criação dos filmes compósitos, foram separadas soluções de *GO* com diferentes concentrações: 2%; 8% e 20% (em peso) em relação ao *PMMA*, ou seja, foi feito um cálculo de quantidade de *GO* em cima da massa de *PMMA* e então depois foi calculado quanto de volume da solução de *GO* teria essa quantidade de massa para então ser misturado ao volume de solução de *PMMA*. A solução de *PMMA* (10% em peso em relação ao volume de solvente) (54), foi colocada em agitação magnética por 40 minutos à 50°C e logo após, misturou-se a solução de *GO* à de *PMMA*. Essa mistura foi colocada no ultrassom, para haver uma melhor dispersão formando uma solução *PMMA/GO* mais dispersa.

Após 1 hora de agitação no ultrassom, com potência de 100W, a nova solução foi vertida em uma placa de vidro e deixada em à temperatura constante na placa magnética, por algumas horas, para evaporação do solvente e assim formar o nanocompósito.

3.2 Radiação ultravioleta

Os filmes compósitos foram submetidos à radiação ultravioleta tipo B (UV-B), em dois tempos diferentes de 48h e 96h constantes. A câmara de radiação utilizada é o modelo C-UV, com lâmpadas Phillips F5-40, de intensidade $12,4 \text{ W/m}^2$, com uma faixa entre 300 nm - 320 nm de comprimento de onda e uma temperatura aproximadamente de 50°C. Ela se encontra no Laboratório de Ensaio Ambientais, no Instituto Militar de Engenharia (IME).

Os filmes antes da radiação foram chamados: *PMMA*, *GO* e *PMMA/GO* e os filmes irradiados foram chamados de: *PMMA – UV*, *rGO 48h*, *rGO 96h*, *PMMA/rGO*

48h e *PMMA/rGO* 96h respectivamente.

3.3 Métodos de caracterização

As análises feitas nos filmes irradiados e não irradiados foram morfológica, ensaios físico-químicos e condutividade elétrica.

3.3.1 Análise Morfológica

3.3.1.1 Medição de espessura

A espessura dos filmes, foram medidas através do Micrômetro de peso morto da Testing Machines Inc. modelo 553 MM. O valor da espessura é possível ser vista no relógio do aparelho ou no paquímetro digital.

3.3.1.2 Análise de colorimetria

O espaço de cores CIE $L^*a^*b^*$ (CIELAB) é amplamente utilizado nas indústrias de tintas, plásticos e têxteis. A análise de colorimetria visa avaliar utilizando as coordenadas desse método. A coordenada L^* representa o nível de luminosidade (preto-branco). As coordenadas a^* e b^* têm seu histórico na teoria de cores opostas: a^* representa vermelho-verde, sendo um vermelho valores positivos de a (+a) e verde valores negativos (-a); a coordenada b^* representa o amarelo-azul, sendo amarelo para valores positivos de b (+b) e azul para valores negativos (-b) (55). Para essa análise foi utilizado o colorímetro portátil, modelo WR-10QC da marca ARTBULL, CN. Localizado no Instituto de Macromoléculas (IMA).

A análise de colorimetria visou avaliar a modificação de cor do *PMMA* e nanocompósitos. Os filmes antes da radiação são os materiais de referência considerados "cor branca" (referência) para poder comparar com os filmes expostos à radiação. Dessa análise é calculada uma variação de intensidade de cores pela Equação 3.1 abaixo:

$$\Delta E^{00} = \left[\left(\frac{\Delta L}{k.L.SL} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C}{k.C.SC} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H}{k.H.SH} \right)^2 + RT \cdot \left(\frac{\Delta C}{k.C.SC} \right) \times \left(\frac{\Delta H}{k.H.SH} \right) \right]^{0.5} \quad (3.1)$$

Onde: ΔL , ΔC e ΔH são as diferenças de luminosidade, croma e matiz. RT é uma função (função de rotação) responsável pela interação entre as diferenças de croma e matiz na região do azul. As funções de ponderação, SL , SC e SH são usadas para ajustar a diferença de cor total entre a amostra e o *PMMA* puro nas coordenadas L , a e b . Os fatores paramétricos KL , KC e KH foram definidos como 1.

3.3.2 Ensaios físico-químicos

3.3.2.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FT- IR)

A espectroscopia foi com a técnica ATR, realizada na região de 4000 cm^{-1} até 600 cm^{-1} , à temperatura ambiente.

3.3.2.2 Termogravimetria – TGA

O ensaio foi feito com o equipamento TA instruments modelo Q500, no Instituto de Macromoléculas (IMA). A velocidade de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em faixa de temperatura de ambiente até 800°C . Foi feita na atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$.

3.3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

O ensaio foi feito com o equipamento TA instruments modelo Q1000, no Instituto de Macromoléculas (IMA). A velocidade de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em uma faixa de temperatura de ambiente até 200°C . Foi feita na atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50\text{mL}/\text{min}$.

3.3.2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia foi realizada na região de 0 a 3200 cm^{-1} . Com o equipamento Witec Alpha 3000 com comprimento de onda de 532nm .

3.3.3 Ensaio Elétrico

3.3.3.1 Condutividade Elétrica

Foi utilizado o Teraohmímetro Digital 5kV , modelo IRM 5000 da Vanguard Instruments Co., no Cepel. O cálculo de condutividade elétrica, foi a feito a partir da medida da resistência (R). A resistência foi medida variando-se a voltagem entre os valores de 5V e 1000V . Para os filmes de *GO* e *rGO* foi utilizado o valor de 5V , e para os de *PMMA* e nanocompósitos a voltagem de 1000V . A partir da resistividade (ρ), calculou-se a condutividade (σ), através da Equação 3.3, Equação 3.4 e Equação .

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2)$$

$$\rho = \frac{R \times A}{e} \quad (3.3)$$

$$A = \frac{\pi \times r^2}{4} \quad (3.4)$$

Sabendo-se que:

- σ = Condutividade (S/cm)
- ρ = Resistividade ($\Omega.m$)
- R = Resistência (Ω)
- A = Área da secção (mm^2)
- e = espessura (mm)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise morfológica

4.1.1 Medição de espessura

A medição da espessura dos filmes foi realizada com o objetivo de ser utilizada no cálculo da resistividade elétrica. A Tabela 4.1 apresenta a espessura dos materiais em estudo, ou seja, *GO*, *rGO* e *PMMA* antes e após radiação ultravioleta

Material	Espessura (μm)
GO	10
rGO 48h	10
rGO 96h	20
PMMA	430
PMMA 48h	370
PMMA 96h	460

Tabela 4.1 – Comparação entre a espessura dos filmes GO e PMMA antes da radiação e pós UV-B.

Observa-se que o grafeno não apresenta mudança na espessura após 48 horas de radiação ultravioleta, porém após 96 horas duplica sua espessura, provavelmente devido a um aumento de defeitos no material, tais como buraco, rugosidade e outros defeitos devido a exposição a radiação (28). Observa-se também uma redução na espessura do *PMMA* quando irradiado por 48 horas, possivelmente devido a uma perda de umidade e um ligeiro aumento quando exposto a 96 horas de radiação, possivelmente devido a produção de defeitos.

A Tabela 4.2 apresenta os resultados das espessuras dos filmes de nanocompósito com 2%, 8% e 20% de *GO* antes e após a radiação ultravioleta em 48 e 96 horas de exposição. Observa-se a mesma tendência de aumento da espessura do nanocompósito com 2% e 8% de carga quando exposto a 48 horas de radiação e uma diminuição da espessura quando exposto a 96 horas. Para os nanocompósitos com 20% de carga (*GO*) observa-se um aumento expressivo da espessura quando exposto a 48 horas, porém um leve aumento da espessura a 96 horas quando comparado ao nanocompósito exposto a 48 horas. Os mecanismos envolvidos nesta mudança de comportamento não foram estudados, mas possivelmente se intensificam com o aumento do percentual de carga no material.

Material	Espessura (μm)
PMMA/GO 2%	480
PMMA/rGO 2% 48h	570
PMMA/rGO 2% 96h	520
PMMA/GO 8%	210
PMMA/rGO 8% 48h	740
PMMA/rGO 8% 96h	360
PMMA/GO 20%	60
PMMA/rGO 20% 48h	170
PMMA/rGO 20% 96h	180

Tabela 4.2 – Comparação entre a espessura dos filmes compósitos antes da radiação e pós UV-B.

4.1.2 Análise de colorimetria

O sistema $CIEL^*a^*b^*$ de cores foi utilizado para análise da variação de cores dos materiais quando expostos à radiação. A coordenada L^* representa a luminosidade, quando positiva indica claridade e quando negativa escurecimento. A coordenada a^* representa as cores opostas vermelho e verde, quando positiva indica avermelhado e quando negativa indica esverdeamento. A coordenada b^* representa as cores amarelo e azul, quando positiva indica amarelamento e quando negativa azulado.

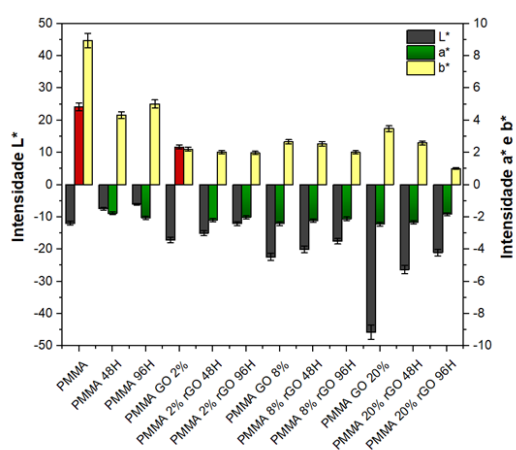


Figura 4.1 – Gráfico de análise cromática do PMMA e nanocompósitos antes e depois da radiação.

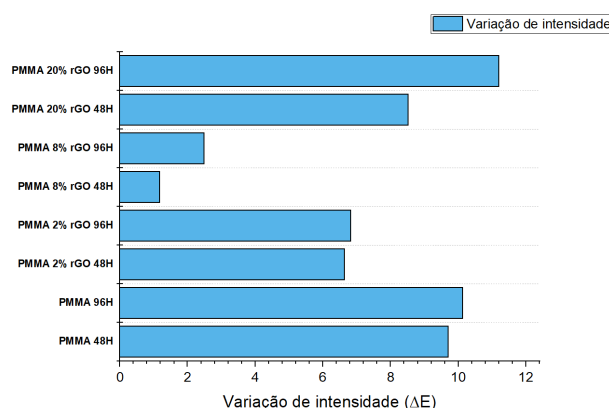


Figura 4.2 – Gráfico de intensidade de cor do PMMA e nanocompósitos antes e depois da radiação.

Através da Figura 4.1 é possível observar que conforme ele é irradiado, torna-

se menos escuro, passa a ser esverdeado e menos amarelado. O nanocompósito com 2% mostrou-se mais escuro, menos avermelhado e amarelado por causa da adição de *GO*, quando comparado ao *PMMA*. Quando irradiado há uma pequena diminuição no escurecimento, ele se torna esverdeado num valor constante e seu amarelamento é menor que o *PMMA*, mas permanece constante quando comparado ao seu estado inicial *PMMA/GO* 2%. Com um aumento no percentual de *GO* de 4 vezes, seu escurecimento aumentou comparado ao material com 2% e puro, seu esverdeamento continuou e amarelecimento teve uma pequena redução. Já para o nanocompósito com 20% de *GO* a intensidade de seu escurecimento foi maior em relação ao *PMMA* e maior que dos outros filmes, mas também seu amarelecimento aumentou comparado aos outros filmes e conforme se irradiava seu esverdeamento alterou-se pouco, mas foi se tornando menos escuro e menos amarelo, atingindo a menor intensidade quando irradiado por 96h.

A indução radiolítica de cor nos polímeros ocorre devida à formação de dois centros de cor, os instáveis que estão relacionados a espécies reativas presas na estrutura, como os radicais livres ou elétrons que podem desaparecer, e os permanentes, que estão associados a uma alteração estável da estrutura do material (56). A irradiação UV pode ter gerado centro de cor estáveis e instáveis. Em cada nanocompósito é visto que o esverdeamento não se altera, podendo estar ligado aos centros de cor estáveis. Diferente do amarelecimento que diminui quando se aumenta o tempo de exposição (57). Nota-se que os nanocompósitos irradiados *PMMA/rGO* 20% tem seu escurecimento e amarelamento maior que o *PMMA/rGO* 8% e o *PMMA/rGO* 8% tem seu escurecimento e amarelamento maior que o *PMMA/rGO* 2%. Isso pode estar relacionado com a interação das folhas de *rGO* com a matriz polimérica, a radiação pode estar gerando grupamentos estáveis no *PMMA* que interagem com o *rGO*. E quanto maior a quantidade na matriz, maior a interação. O escurecimento pode estar diminuindo porque o *GO* está reduzindo e quando ele reduz há surgimento de defeitos, as folhas se enrugam podendo não estar absorvendo a radiação como antes. A Figura 4.2 permite ver essa variação de intensidade de cor para cada nanocompósito irradiado comparado com seu respectivo não irradiado.

A Figura 4.3 mostra os materiais processados antes e depois da irradiação. O *PMMA* fica levemente amarelado quando irradiado. É possível ver o escurecimento do *GO* e dos nanocompósitos com *GO*, indicando sua redução para *rGO*.

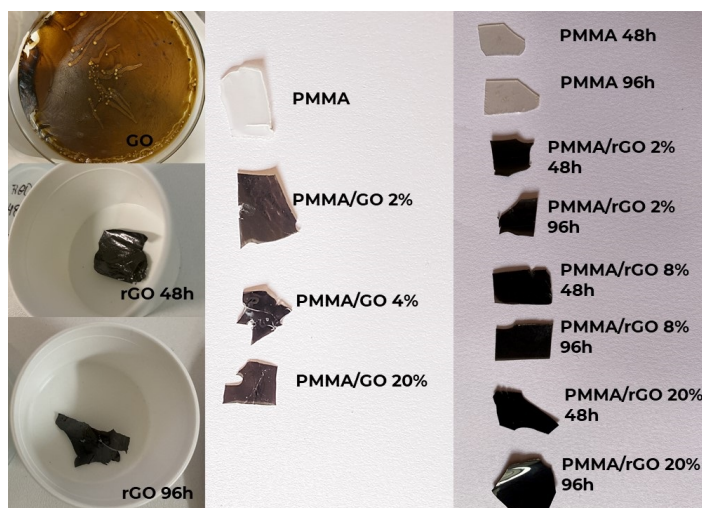


Figura 4.3 – Fotos dos materiais não irradiados e irradiados por 48h e 96h.

4.2 Ensaios físico-químicos

4.2.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FT- IR)

A análise permitiu observar as curvas de absorção características dos *GO*, *rGO*, *PMMA*, *PMMA/GO* e *PMMA/rGO*, com o objetivo de analisar a redução do *GO*, e também a identificação do mesmo na matriz polimérica.

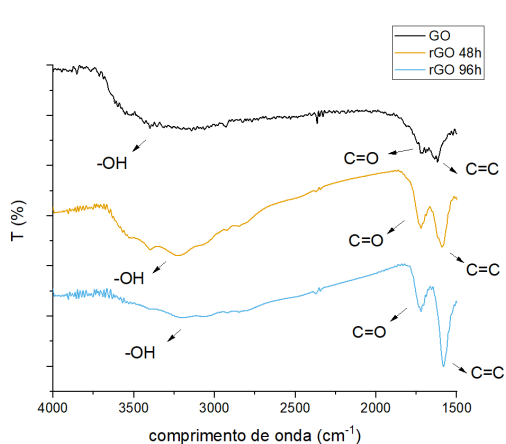


Figura 4.4 – Curva FT-IR do *GO* e *rGO* reduzido por 48h e 96h.

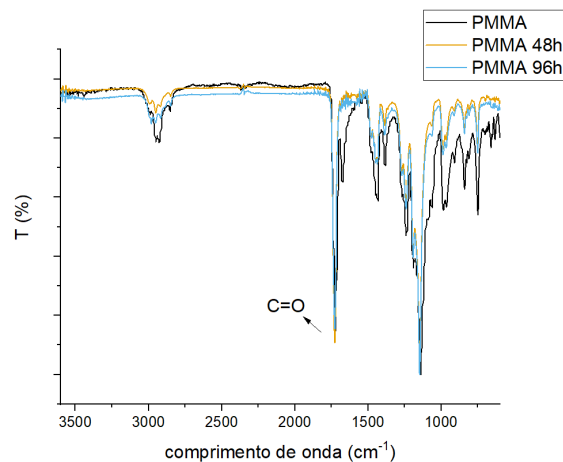


Figura 4.5 – Curva FT-IR do *PMMA* antes e depois da exposição.

A Figura 4.4 apresenta os espectrometros do *GO* e *rGO* expostos a 48 e 96 horas. Os picos característico, dupla ligação carbono-carbono ($C = C$) em 1717 cm^{-1} , hidroxila ($O - H$) entre $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ e carboxila ($C = O$) em 1620 cm^{-1} são apresentados nos espectrogramas da Figura 4.4 (58) Observa-se um aumento na intensidade do grupamento carboxila, carbono-carbono e o desaparecimento do grupamento hidroxila, indicando que houve uma redução quase total do *GO* em 96 horas de exposição U.V. e uma redução

parcial quando exposto a 48 horas. A alteração dos picos correspondentes ao grupamento $C = C$ está relacionado a restauração das ligações sp^2 (58)

A Figura 4.5 refere-se ao *PMMA* antes e depois da exposição. Os picos característicos correspondentes são: $-CH_3$ e $-CH_2$ que encontram-se entre 2950 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} ; $C = O$ em 1725 cm^{-1} ; $-CH_3$ e $-CH_2$ em 1435 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} ; $C - O - C$ a banda de 1150 cm^{-1} ; $C - C$ em 1160 cm^{-1} e 752 cm^{-1} (57).

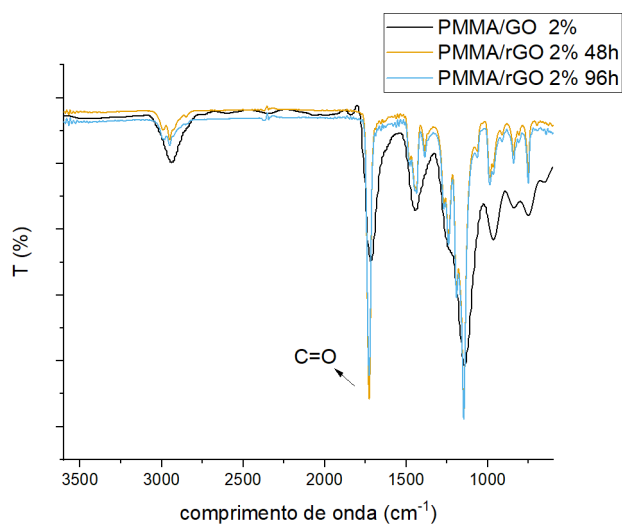


Figura 4.6 – Curva FT-IR do PMMA/GO 2% e PMMA/rGO 2% reduzido por 48h e 96h.

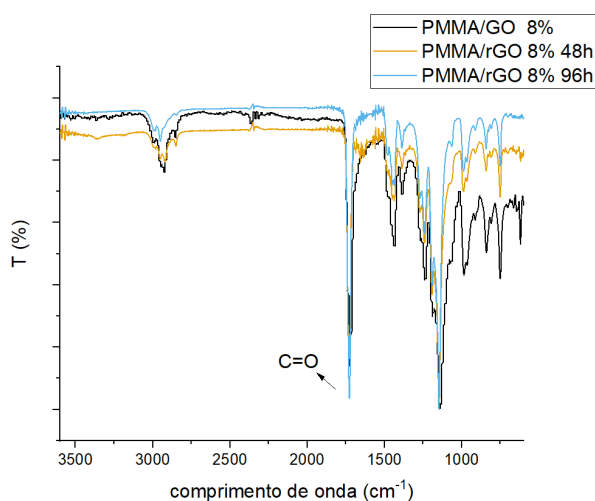


Figura 4.7 – Curva FT-IR do PMMA/GO 8% e PMMA/rGO 8% reduzido por 48h e 96h.

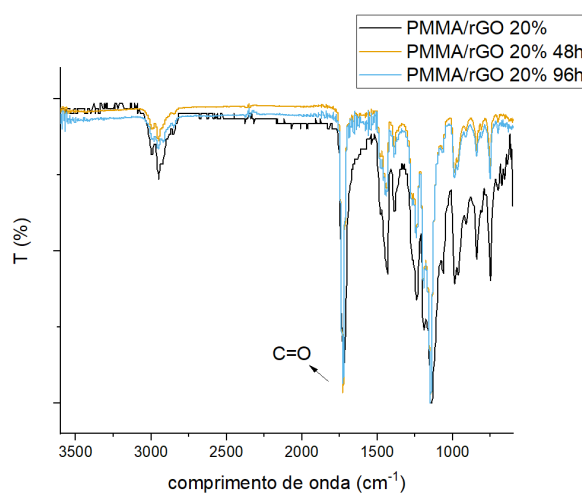


Figura 4.8 – Curva FT-IR do PMMA/GO 20% e PMMA/rGO 20% reduzido por 48h e 96h.

Não é observado uma mudança expressiva nas intensidades do *PMMA* e seus irradiados, diferente do que ocorre com os nanocompósitos e seus irradiados como mostra a Figura 4.6, Figura 4.7 e Figura 4.8. A intensidade do grupamento $C = O$ nos nanocompósitos irradiados teve um aumento expressivo, seu aumento pode estar relacionado

à redução do GO (58). Devido a uma variação de espessura entre os filmes, para melhor avaliar o comportamento desses grupamentos à exposição, foi feita uma normalização com a intensidade do grupamento $C - C$ que tem absorção em 752 cm^{-1} e não se altera com a irradiação, utilizando a Equação 4.1 (2).

$$I = \frac{A_{1725\text{cm}^{-1}}}{A_{752\text{cm}^{-1}}} \quad (4.1)$$

O cálculo foi feito para os todos os filmes antes e após a irradiação. A Tabela 4.3 e Tabela 4.4 lista os valores encontrados.

Material	I
PMMA	1,93
PMMA (48h)	1,97
PMMA (96h)	1,88
PMMA/GO 2%	1,11
PMMA/rGO 2% (48h)	2,02
PMMA/rGO 2% (96h)	1,88

Tabela 4.3 – Normalização do grupamento $C=O$ para o PMMA e PMMA/GO 2% antes e depois da irradiação.

Material	I
PMMA/GO 8%	1,97
PMMA/rGO 8% (48h)	2,00
PMMA/rGO 8% (96h)	2,15
PMMA/GO 20%	2,02
PMMA/rGO 20% (48h)	2,18
PMMA/rGO 20% (96h)	2,11

Tabela 4.4 – Normalização do grupamento $C=O$ para o PMMA/GO 8% e PMMA/GO 20% antes e depois da irradiação.

Quando o $PMMA$ é irradiado, logo nos primeiros minutos, ele sofre uma fotodegradação no grupamento $C = O$, gerando radicais livres $C - O$ e esses radicais formam ligações cruzadas na cadeia. Quando o tempo de exposição aumenta para algumas horas (2h-3h), o inverso ocorre, há aumento de concentração desses grupamentos, indicando que há uma quebra das ligações cruzadas anteriormente feitas pela irradiação e as ligações $C = O$ são restauradas (57). Quando o tempo de exposição aumenta para várias horas (400h-811h), esse ciclo continua se repetindo, clivagem e restauração das ligações $C = O$ (2), ocorrem simultaneamente. Comparando os valores da intensidade (I) do $PMMA$, percebeu-se que quando irradiado por 48h houve um pequeno aumento, indicando que a quantidade de $C = O$ aumentou. Isto indica que uma fotodegradação pode ter ocorrido nesse período de 48h, gerando radicais livres ($C - O$) que foram possivelmente restaurados formando novamente $C = O$. Para a exposição a radiação por 96h, houve uma pequena

queda de absorção indicando uma pequena fotodegradação nesses grupamentos, porém sem recuperação.

A concentração dos grupamentos carbonila continuou aumentando para os nanocompósitos quando expostos por 48h, esse aumento pode estar associado à redução do *GO* que produz um aumento desse grupamento. Quando irradiados por 96h a diminuição, no caso do *PMMA/rGO 2%* e *PMMA/rGO 20%* está provavelmente relacionada ao efeito competitivo entre a fotodegradação do *PMMA* e a redução do *GO*, prevalecendo a fotodegradação do *PMMA*. Para o *PMMA/rGO 8%* houve um aumento, o oposto do que ocorreu nos outros materiais, isso pode estar indicando que essa amostra não está com uma boa dispersão de carga na matriz.

4.2.2 Termogravimetria – TGA

A análise termogravimétrica permitiu a obtenção das curvas de decomposição do *GO*, *rGO*, *PMMA* e nanocompósitos antes da exposição U.V., bem como do *PMMA* e nanocompósitos após 48h e 96h de exposição. As figuras 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam estas curvas, onde é possível extrair a temperatura de 10% de perda de massa (T_{10}) e a temperatura de máxima taxa de decomposição (T_d) para cada material.

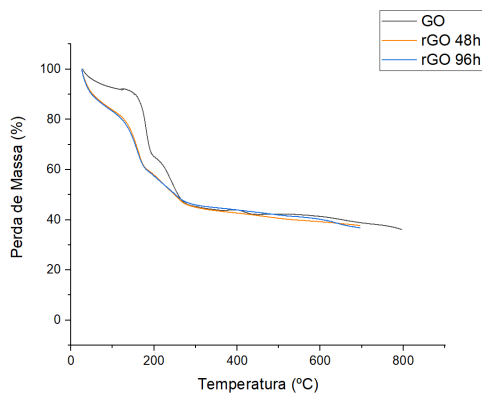


Figura 4.9 – Curva TGA do GO e rGO.

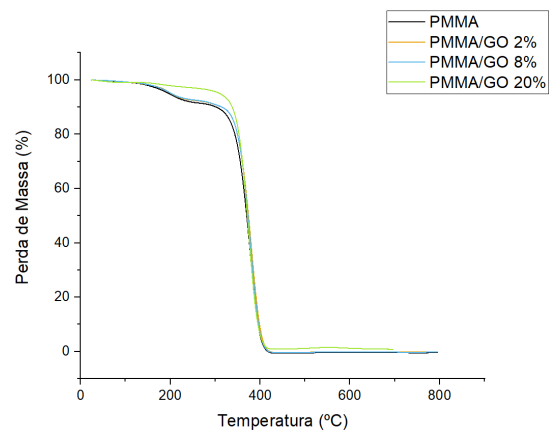


Figura 4.10 – Curva TGA do PMMA e compósitos antes da radiação.

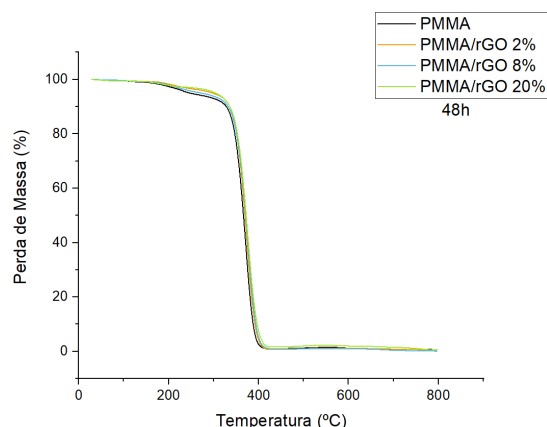


Figura 4.11 – Curva TGA do PMMA e compósitos após 48h de radiação.

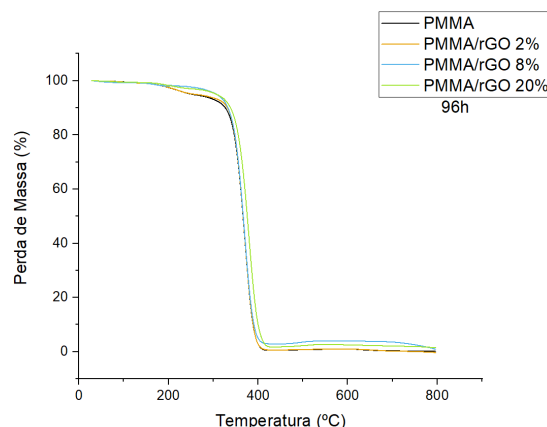


Figura 4.12 – Curva TGA do PMMA e compósitos após 96h de radiação.

Na Figura 4.9, observa-se que o *GO* inicia sua decomposição por volta de 100°C , perdendo água, inicialmente presente no material. A perda de massa devido aos grupos oxigenados no *rGO* é similar em ambas as condições de exposição à radiação UV e, tanto no *GO* como no *rGO*, a decomposição ocorre entre 123°C e 270°C , sendo que a maior taxa de perda de massa no *rGO* ocorre por volta de 150°C e no *GO* em torno de 180°C , provavelmente devido aos defeitos internos gerados no *rGO* após a exposição à radiação UV, facilitando desta forma a cisão molecular do material (59). Observa-se também uma massa remanescente de 36% até a temperatura de 800°C , em todas as condições, provavelmente devido a carbonetação do material (59). Pode-se considerar, desta forma, que o comportamento térmico do *GO* é de maior estabilidade do que do *rGO*.

A Figura 4.10 apresenta os termogramas do filme de *PMMA* e dos filmes nanocompósitos de *PMMA* com 2%, 8% e 20% de *GO*. Observa-se da figura um aumento na T_{10} (temperatura de 10% de decomposição) de 302°C do *PMMA* para 315°C para o *PMMA* com 2% e 8% de *GO* e uma mudança para 338°C para o *PMMA* com 20% de *GO*. O mesmo comportamento, porém, menos expressivo, é observado para a T_d (temperatura máxima da taxa de decomposição) que passa de 377°C do *PMMA* para 379°C para o nanocompósito de *PMMA* com 2% e 8% de *GO* e um comportamento diferente para o *PMMA* com 20% de *GO*, que apresenta uma diminuição na estabilidade térmica quando comparado ao filme de *PMMA*, pois diminui sua T_d para 372°C . O aumento da estabilidade térmica dos nanocompósitos está provavelmente relacionada a alta capacidade calorífica e condutividade térmica do *GO*, que aumenta a interação entre as interfaces, geradas pelas ligações físicas e químicas entre o *GO* e a rede macromolecular do *PMMA* (60). No entanto, observa-se que a partir de uma certa concentração o efeito pode ser invertido, diminuindo assim a estabilidade térmica do nanocompósito (61).

A Figura 4.11 apresenta os termogramas do filme de *PMMA* e dos filmes de

nanocompósitos com 2%, 8% e 20% de *rGO* após 48 horas de exposição à radiação UV e a Figura 4.11 os mesmos materiais após exposição de 96 horas. Para os nanocompósitos expostos a 48 horas a T_{10} , inicialmente de 328°C se eleva para 336°C, 332°C e 336°C nos compósitos em ordem crescente de concentração. O mesmo comportamento ocorre para a T_d que passa de 371°C para 372°C, 376°C e 375°C também em ordem crescente de concentração. A exposição à radiação UV em 96 horas produziu o mesmo efeito nos nanocompósitos com diferentes concentrações de *GO*, ou seja, um aumento na T_{10} de 326°C para 331°C, 332°C e 338°C nos nanocompósitos em ordem crescente de *rGO*. O comportamento se repetiu para a T_d , isto é, um aumento de 371°C para 372°C, 371°C e 381°C respectivamente. Os nanocompósitos de *PMMA/rGO* se mostraram mais estáveis termicamente que os filmes de *PMMA*, provavelmente devido a absorção de calor pelo *rGO*, que fez atrasar a decomposição do *PMMA*. Esta estabilidade inicial está provavelmente relacionada as ligações Van de Walls que são fortalecidas pela presença das folhas de *rGO*, bem como pela dispersão uniforme destas folhas que impedem e previnem a difusão de gases e produtos voláteis gerados pela decomposição do nanocompósito, diminuindo a velocidade de decomposição (53).

4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

A análise de calorimetria diferencial de varredura foi realizada a partir de dois ciclos de corridas de aquecimento. O primeiro ciclo foi efetuado para apagar a história térmica do material durante algum processamento. Logo após, foi feito um resfriamento para maximizar a porção amorfa do material e assim fazer o segundo aquecimento. Isso permite calcular a T_g do material. As curvas abaixo representam o segundo aquecimento de cada material e a partir delas foi extraída a T_g de cada um.

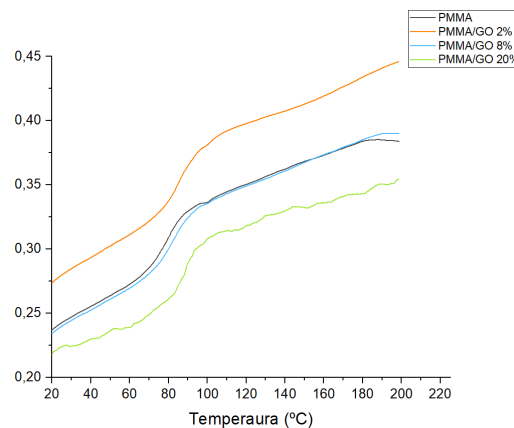


Figura 4.13 – Curva DSC do PMMA e compósitos antes da radiação.

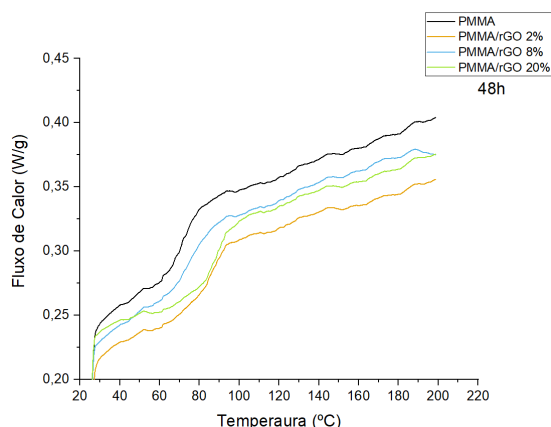


Figura 4.14 – Curva DSC do PMMA e compósitos após 48h de radiação.

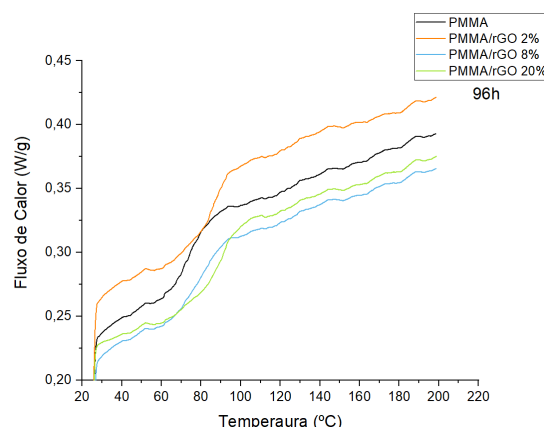


Figura 4.15 – Curva DSC do PMMA e compósitos após 96h de radiação.

A Figura 4.13 apresenta as curvas características do DSC dos materiais antes da exposição a radiação UV. A temperatura de transição vítrea para o *PMMA* é de 79°C, para o *PMMA/GO* 2% é de 86°C, para o *PMMA/GO* 8% é de 82°C e para o *PMMA/GO* 20% é de 86°C, observando desta forma um aumento da T_g para os nanocompósitos. Esse aumento na T_g do nanocompósito provavelmente está relacionada a fato do *GO*, por ser um grupamento polar, restringir a mobilidade das cadeias poliméricas do estado amorfo, fixando o grupamento à superfície do *PMMA* além da boa interação entre as interfaces (60).

A Figura 4.14 apresenta as curvas características de DSC do *PMMA* e dos nanocompósitos de *PMMA/rGO* após 48 horas de radiação UV. Inicialmente, para o *PMMA* o valor da T_g é de 70°C e para os nanocompósitos com 2%, 8% e 20% de *rGO* respectivamente são de 87°C, 74°C e 90°C. O mesmo ocorre com os materiais irradiados por 96h, como apresentado na Figura 4.15. Os valores da T_g são de 75°C, 85°C, 78°C e 92°C para o *PMMA*, *PMMA/rGO* 2%, *PMMA/rGO* 8% e *PMMA/rGO* 20% respectivamente. Assim como houve aumento da temperatura de transição vítrea para os materiais não irradiados, a radiação UV também proporcionou um aumento na T_g , indicando que a presença dos grupamentos de *rGO* contribuem para uma maior rigidez e ligações secundárias mais fortes, sendo necessário um maior fluxo de calor transformá-los do estado vítreo para borrachoso, gerando uma maior estabilidade como mostrado na análise de Termogravimetria.

4.2.4 Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia raman permite visualizar as bandas G e D. A banda G representa os elementos com hibridização sp^2 , é a banda que representa os compostos de carbono. A banda D, além de representar essencialmente os grupamentos oxigenados com

hibridização sp^3 , também representa uma desordem induzida por vários defeitos presentes na folha de GO . As figuras abaixo apresentam os resultados da análise.

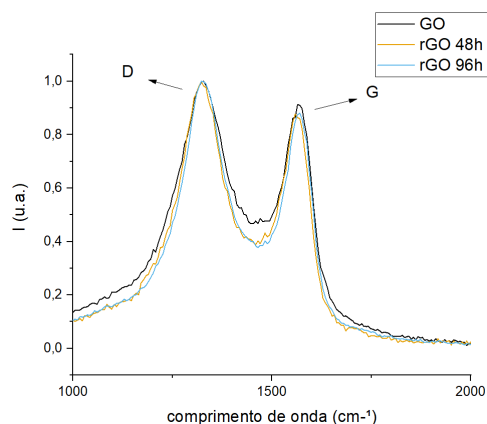


Figura 4.16 – Espectroscopia Raman do GO e rGO .

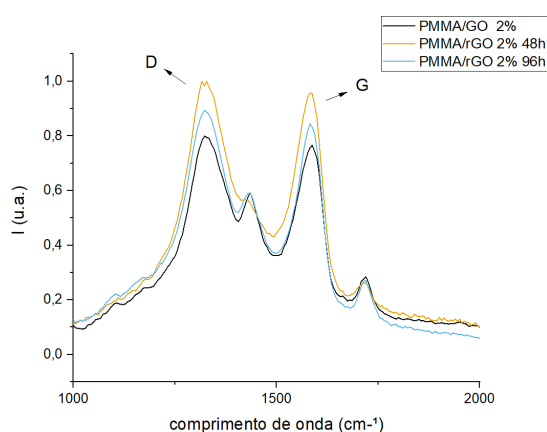


Figura 4.17 – Raman do $PMMA/GO$ 2% e $PMMA/rGO$ 2% reduzidos por 48h e 96h.

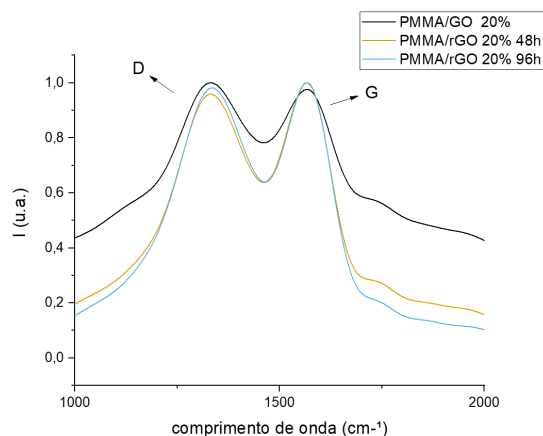


Figura 4.18 – Raman do $PMMA/GO$ 20% e $PMMA/rGO$ 20% reduzidos por 48h e 96h.

Na Figura 4.16 apresenta os espectros raman do está representado o gráfico comparativo entre o GO e rGO nos reduzido nos dois tempos de exposição. Os picos característicos “D” e “G” do GO e rGO localizam-se próximo a 1365 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} . Os resultados apresentaram o pico “D” e “G” do GO estudado em aproximadamente 1328 cm^{-1} e 1564 cm^{-1} . Para o rGO exposto a 48 horas os picos “D” e “G” foram localizados a 1322 cm^{-1} e 1558 cm^{-1} e para o rGO exposto a 96 horas em 1322 cm^{-1} e 1575 cm^{-1} . Para se estudar o aumento de defeitos no plano basal do GO e rGO , utiliza-se a razão entre as intensidades da banda “D” e “G” (I_D/I_G), que representa a quantidade de carbonos hibridizados: sp^3/sp^2 . O aumento desta razão significa o aumento de defeitos no plano basal. O cálculo desta razão para GO foi de 1,18, de 1,13 para o rGO após 48 horas de exposição e 1,02 para o rGO após 96 horas, mostrando uma redução da banda “D” com o aumento do tempo de exposição a radiação UV, o que significa uma diminuição da quantidade de

grupamentos sp^3 , ou seja, confirmando a redução do GO em rGO com a exposição a radiação ultravioleta (33, 61).

A Figura 4.17 apresenta as curvas do $PMMA/GO$ 2% e $PMMA/rGO$ 2% com 48 e 96 horas de exposição. Seus picos característicos se encontram na mesma faixa do GO e rGO . Para o material $PMMA/GO$ 2% a razão I_D/I_G foi de 1,5 e para $PMMA/rGO$ 2% reduzido por 48h e 96h foi de 1,26 e de 1,04 respectivamente. O valor da razão dos filmes $PMMA/GO$ 2% e $PMMA/rGO$ 2% 48h é maior que do próprio GO , representando uma conversão do estado de hibridização sp^2 para sp^3 , podendo ter ocorrido ligações covalentes entre a cadeia do $PMMA$ e a superfície do GO e rGO . Esse acontecimento é de grande importância, pois está relacionado à adesão da carga à matriz. Assim quanto maior essa relação, melhores propriedades elétricas, térmicas e mecânicas o material apresentará (53). Porém mesmo havendo uma redução do valor para o nanocompósito $PMMA/rGO$ 2%, não foi uma redução suficiente para afetar as propriedades térmicas, visto que as análises anteriores feitas, de TGA e DSC, mostraram resultados eficientes com essa concentração de carga. Então é possível que haja um valor limite que revele quando há falta de interação do rGO com o $PMMA$.

A Figura 4.18 mostra as curvas para o $PMMA/GO$ 20% e $PMMA/rGO$ 20% expostos nos dois tempos de radiação. Seus picos característicos também se encontram na mesma faixa do GO e rGO . Os valores da razão para o $PMMA/GO$ 20% foi de 1,38 e $PMMA/rGO$ 20% reduzido por 48h e 96h foi de 1,48 e de 1,74 respectivamente. Diferente do comportamento do nanocompósito com 2%, o valor da razão aumenta conforme se reduz o $PMMA/GO$ 20% para $PMMA/rGO$ 20%. Como observado anteriormente, esse aumento melhora algumas propriedades, como a térmica por exemplo, aumento este que foi comprovado pela Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura, produzindo um material mais estável termicamente que o $PMMA$ e os outros nanocompósitos.

4.3 Ensaio elétrico

4.3.1 Condutividade Elétrica

Geralmente quando se fala da condutividade elétrica do GO e rGO , é através da avaliação de sua resistência (Ω) ou resistência de folha ($\Omega/\text{quadrado}$). Os valores da resistência medida encontram-se na Tabela 4.5.

Material	Resistência (Ω)
GO	$7,05 \cdot 10^3$
rGO (48h)	$4,45 \cdot 10^3$
rGO (96h)	$1,27 \cdot 10^3$

Tabela 4.5 – Valores da resistência dos filmes GO e rGO irradiados por 48h e 96h.

O valor da resistência de *GO* foi de $7,05 \cdot 10^3 \Omega$, geralmente esse valor encontra-se na ordem de $10^6 \Omega$ (32). Conforme foi-se irradiando o filme, sua resistência foi diminuindo assumindo valores menores que já descritos anteriormente por redução à laser UV (32).

A Tabela 4.6 foi montada com os valores da condutividade calculada para cada filme, antes e depois da exposição UV-B para uma melhor avaliação.

Material	Condutividade (S/m)
PMMA	$4,5 \cdot 10^{-9}$
PMMA (48h)	$0,62 \cdot 10^{-9}$
PMMA (96h)	$1,06 \cdot 10^{-9}$
PMMA/ <i>GO</i> 2%	$1,21 \cdot 10^{-9}$
PMMA/ <i>rGO</i> 2% (48h)	$1,49 \cdot 10^{-9}$
PMMA/ <i>rGO</i> 2% (96h)	$1,61 \cdot 10^{-9}$
PMMA/ <i>GO</i> 8%	$0,71 \cdot 10^{-9}$
PMMA/ <i>rGO</i> 8% (48h)	$2,38 \cdot 10^{-9}$
PMMA/ <i>rGO</i> 8% (96h)	$0,86 \cdot 10^{-9}$
PMMA/ <i>GO</i> 20%	$0,03 \cdot 10^{-5}$
PMMA/ <i>rGO</i> 20% (48h)	$1,16 \cdot 10^{-3}$
PMMA/ <i>rGO</i> 20% (96h)	$1,29 \cdot 10^{-3}$

Tabela 4.6 – Valores da condutividade elétrica do PMMA e nanocompósitos antes e depois da irradiação.

Através dos cálculos foi possível observar que a irradiação deixa o *PMMA* mais isolante com o aumento do tempo. Todos os nanocompósitos, inicialmente (*PMMA/GO*) são mais isolantes que o *PMMA* puro, como se era esperado (28). Conforme o tempo de exposição aumenta, a condutividade de cada nanocompósito também aumenta, porém continuaram isolantes, mais isolantes que o próprio *PMMA*, todos na ordem de 10^{-9} S/cm. O filme *PMMA/GO* 20% foi o único que se comportou diferente dos outros. Inicialmente, o *PMMA/GO* 20% tem sua condutividade na ordem de 10^{-5} S/cm um aumento considerável quando comparado ao *PMMA* e os outros nanocompósitos, quase tonando-se um material semiconductor. Quando ele é irradiado por 48h sua condutividade aumenta para $1,16 \cdot 10^{-3}$ S/cm e $1,29 \cdot 10^{-3}$ S/cm quando irradiado por 96h. Ele conseguiu mudar o estado do *PMMA* de isolante para semiconductor.

A Figura 4.19 mostra o gráfico dos nanocompósitos e *PMMA* de sua variação de condutividade com o tempo de exposição (0h, 48h e 96h), dos valores tabelados para uma melhor visualização e comparação. Nota-se a que o *PMMA* e os nanocompósitos tiveram o mesmo comportamento, permanecendo todos próximos a zero. Quando se compara o filme *PMMA/GO* 20% aos outros filmes, observa-se seu grande aumento.

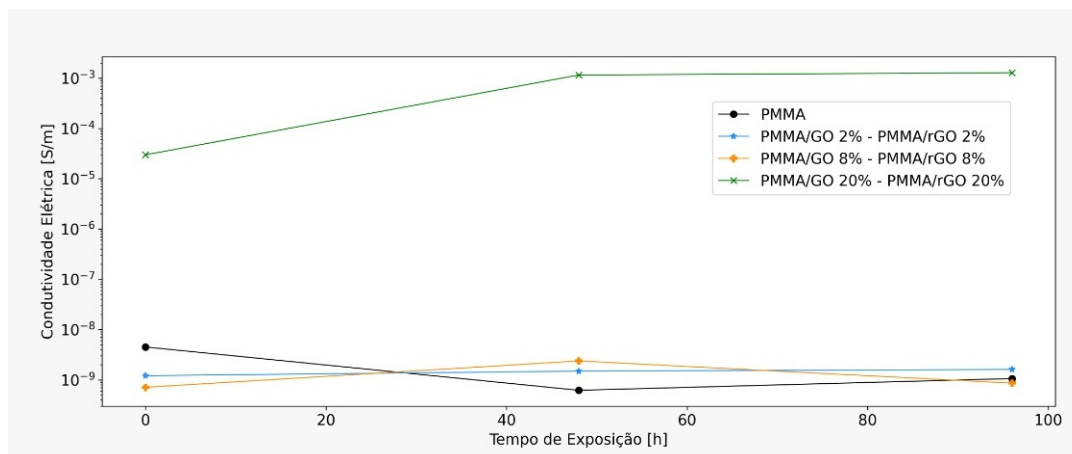


Figura 4.19 – Variação da condutividade com o tempo do PMMA e nanocompósitos.

A radiação ultravioleta é bem eficaz na redução do *GO* para *rGO*, sendo necessária uma certa quantidade de energia para a quebra de ligações dos grupamentos oxigenados, que produz defeitos-pares de elétrons capazes de eliminar parte desses grupamentos (58). Após a síntese dos nanocompósitos *PMMA/GO* a rugosidade das folhas de *GO* aumenta devido às interações com a matriz (62). Quando eles são irradiados, além da retirada dos compostos oxigenados, os defeitos já criados nas folhas pela interação com a matriz aumentam mais (58), causando um acúmulo de defeitos na matriz do material.

O que pode estar acontecendo para os materiais com 2% e 8% de *rGO* continuarem isolantes é a dispersão das folhas na matriz, podendo haver uma aglomeração. A dispersão de folhas de *GO*, no polímero, depende do processo envolvido para a formação do nanocompósito (26), pois quando há uma boa esfoliação das folhas e dispersão uniforme na matriz há melhora na condutividade elétrica (53). Talvez tenha ocorrido um acúmulo de *GO*, pois a redução pela irradiação ajuda a diminuir a distância entre as camadas (4), com a diminuição da distância entre elas há passagem de elétrons entre as cadeias. E se as folhas de *GO* estiverem aglomeradas a irradiação pôde reduzir alguns dos grupamentos, mas talvez não haja quebra suficiente dessas ligações nessa região.

5 CONCLUSÃO

A técnica de evaporação por solvente, resultou em filmes compósitos *PMMA/GO* que foram reduzidos a *PMMA/rGO* pela radiação UV-B por 48h e 96h. Através da medição da espessura, observou-se que o filme de *rGO* reduzido por 96h teve sua espessura aumentada duas vezes mais que o *GO* e *rGO* exposto por 48h, podendo estar relacionado aos defeitos introduzidos no material pela irradiação.

Para os materiais antes da irradiação, percebeu-se que: a análise cromática permitiu entender a interação da matriz e carga correlacionando as cores dos filmes. A análise de FT-IR conferiu os grupamentos característicos do *GO*, do *PMMA* e a presença desses picos característicos no compósito. Como visto, na análise de Termogravimetria o *GO* teve sua temperatura máxima de decomposição por volta de 180°C, maior que dos *rGO* 48h e 96h. A T_{10} aumentou quando o *GO* foi adicionado à matriz, tendo valores próximos com as concentrações de 2% e 8% e um valor mais alto para o nanocompósito de 20%. O mesmo ocorreu para a T_d que tiveram seus valores elevados, resultando em materiais com maior estabilidade térmica. A Calorimetria Diferencial de Varredura, concordando com o TGA, mostrou que a adição de *GO* ao *PMMA* elevou sua T_g , tendo um valor menor para o material com 8% podendo estar relacionada a sua dispersão, mas os nanomateriais tiveram sua rigidez aumentada. A espectroscopia Raman expôs as bandas características "D" e "G" do *GO*, sendo possível calcular a razão destas e confirmando que o material é *GO*. Para os nanocompósitos, foram vistas essas bandas e calculada essa razão que aumenta em relação ao *GO*, indicando uma interação da matriz com a carga. Na medida de condutividade elétrica, é visto que *GO* tem um valor de resistência (ordem de 10^3) menor do que usualmente é encontrado (ordem de 10^6). Era esperado que todos os nanocompósitos com folha de *GO* fossem mais isolantes que o *PMMA* puro, isso ocorre para os de concentração 2% e 8%, mas o de concentração 20% deixa o material menos isolante.

Quando houve a irradiação UV-B a fim de se reduzir o *GO* para *rGO* dentro e fora da matriz, os resultados das análises térmicas foram consistentes com os filmes não irradiados: A análise cromática mostrou que o filme com 20% de carga foi o que teve maior variação de cor e conseqüentemente maior e melhor interação matriz-carga. A análise de FT-IR notou-se a redução do filme de *GO* para *rGO* através das intensidades características. Dentro da matriz polimérica foi possível ver o aumento de um dos picos característicos que indicam uma redução do *GO*. Para melhor avaliar essa alteração, foi calculada uma razão e através dela foi possível constatar que houve uma redução do *GO* dentro da matriz. O TGA dos *rGO* 48h e 96h tiveram a temperatura máxima de decomposição menor que do *GO*, possivelmente por terem sofrido fotodegradação e terem facilidade de decomposição. Os materiais irradiados por 48h tiveram um aumento significativo de sua T_{10} em relação

ao *PMMA* e em relação aos filmes antes da irradiação. O mesmo ocorreu para sua T_d sendo maior que o material puro e próxima aos filmes antes da exposição. O TGA dos filmes expostos por 96h mostrou que sua T_{10} aumentou a medida que a concentração de carga aumentou, sendo próxima aos valores dos materiais irradiados por 48h. Sua T_d também aumentou alcançando o maior valor para o filme de 20%. A irradiação por 48h e 96h, modificou a estrutura e tornou o material mais estável termicamente em relação ao material puro. O DSC para os filmes irradiados por 48h mostrou que sua T_g aumentou quando comparados ao *PMMA* e aos filmes não irradiados, somente o filme com 8% teve sua T_g aumentada, mas com o menor valor entre eles, podendo estar ligado à dispersão na matriz. E para os filmes expostos por 96h também se comportaram de maneira similar, sua T_g aumentou chegando ao maior valor para o filme de 20%. A exposição do filme por 48h e 96h à radiação, modificou a estrutura conferindo uma maior rigidez à matriz. Pela espectroscopia Raman, a razão das intensidades mostrou que, para o material com concentração 2% houve uma diminuição a medida que se aumentou a irradiação. Para o material com 20%, foi o oposto, quando se aumentou o tempo de exposição, houve um aumento da razão indicando que a interação entre a matriz e a carga aumentou. Na medida de condutividade elétrica, é visto que *GO* reduz para *rGO* a medida que o tempo de irradiação aumenta. Já para os nanocompósitos *PMMA/rGO* 2% e 8%, há uma pequena variação em sua condutividade elétrica, porém os materiais permanecem isolantes. Somente para o filme de *PMMA/rGO* 20%, esse valor altera. O material que antes, já se encontrava com um valor na ordem de 10^{-5} , aumentou para valores de ordem 10^{-3} , levando o material a um estado de semicondutância e possível condutância.

6 SUGESTÕES

- Preparar nanocompósitos com concentrações de *GO* entre 8% e 20% para análise de condutividade;
- Realizar análises de espectrofotometria UV-Vis, a fim de aprofundar a investigação das propriedades ópticas dos nanocompósitos;
- Realizar análises Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), para obter a composição dos nanocompósitos aprofundando a redução do *GO* na matriz.

REFERÊNCIAS

- 1 TOMMASINI, F. J.; FERREIRA, L. D. C.; TIENNE, L. G. P.; AGUIAR, V. D. O.; SILVA, M. H. P. D.; ROCHA, L. F. D. M.; MARQUES, M. D. F. V. Poly (methyl methacrylate)-sic nanocomposites prepared through in situ polymerization. *Materials Research*, 2018.
- 2 MONSORES, K. G. D. C.; SILVA, A. O. D.; OLIVEIRA, S. D. S. A.; RODRIGUES, J. G. P.; WEBER, R. P. Influence of ultraviolet radiation on polymethylmethacrylate (pmma). *Journal Of Materials Research And Technology*, p. 3713–3718, 2019.
- 3 S.HAMDY, M.; S.ALFAIFY; A.AL-HAJRY; I.S.YAHIA. Optical constants, photostability and photo-degradation of mb/pmma thin films for uv sensors. *Optik*, p. 4959–4963, 2016.
- 4 FEIZI, S.; MEHDIZADEH, A.; HOSSEINI, M. A.; JAFARI, S. A.; ASHTAR, P. Reduced graphene oxide/polymethyl methacrylate (rgo/pmma) nanocomposite for real time gamma radiation detection. *Nuclear Instruments And Methods In Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors And Associated Equipment*, p. 72–77, 2019.
- 5 PANG, H.; XU, L.; YAN, D.-X.; ZHONG-MINGLI. Conductive polymer composites with segregated structures. *Progress In Polymer Science*, p. 1908–1933, 2014.
- 6 CLAYTON, M. F.; BILODEAU, R. A.; BOWDEN, A. E.; FULLWOOD, D. T. Nanoparticle orientation distribution analysis and design for polymeric piezoresistive sensors. *Sensors and Actuators A: physical*, 2020.
- 7 LIN, Y.-S.; CHIU, S.-S. Electrical properties of conductive adhesives as affected. *Wiley interscience*, 2004.
- 8 KATUNIN, A.; KRUKIEWICZ, K.; TURCZYN, R.; SUL, P.; ŁASICA, A.; BILEWICZ, M. Esynthesis and characterization of the electrically conductive polymeric composite for lightning strike protection of aircraft structures. *Composite Structures*, p. 773–783, 2017.
- 9 YAN, B.; WANG, Y.; WU, Y.; PROX, J. D.; YANG, H.; GUO, L. Fast electrochemical netting of composite chains for transferable highly conductive polymeric nanofilms. *The Journal of Physical Chemistry B*, p. 8580–8589, 2019.
- 10 GEORGE, E.; JOY, J.; ANAS, S. Acrylonitrile-based polymer/graphene nanocomposites: A review. *Polymer Composites*, 2021.
- 11 AIZED, T.; IMRAN, H. R. M.; RAZA, M. R.; IQBAL, G. A. G. . A. Effect of nano-filler graphene on nano-compositesystem of polystyrene-graphene. *The International Journal Of Advanced Manufacturing Technology*, p. 3707–3715, 2018.
- 12 VIEIRA, J.; VILAR, E. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, p. 54–57, 2017.

- 13 CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*. São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 2002.
- 14 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência E Engenharia De Materiais*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2016.
- 15 MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução A Polímeros*. São Paulo: Editora Edgar Blucher Ltda., 1999.
- 16 LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais, 2001. 357 p.
- 17 VIKULOVA, M.; TSYGANOV, A.; BAINYASHEV, A.; ARTYUKHOV, D.; GOROKHOVSKY, A.; MURATOV, D.; GORSHKOV, N. Dielectric properties of pmma/keto(h) composites for electronics components. *J Appl Polym Sci*, 2021.
- 18 ENCYCLOPAEDIA, T. E. O. *Polymethyl Methacrylate (PMMA)*. 2018. Accessed 11 Aug 2018. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/polymethyl-methacrylate>>.
- 19 PARK, H. W.; LEE, I. Large pulsed electron beam surface treatment of translucent pmma. *Applied Surface Science*, p. 311–315, 2014.
- 20 GAD, M. M.; FOU DA, S. M.; AL-HARBI, F. A.; NÄPÄNKANGAS, R.; RAUSTIA, A. Pmma denture base material enhancement: A review of fiber, filler, and nanofiller addition. *International Journal of Nanomedicine*, 2017.
- 21 XUA, J.; LI, Y.; YUA, T.; CONG, L. Reinforcement of denture base resin with short vegetable fiber. *Dental Materials*, p. 1273–1279, 2013.
- 22 AL-HARBI, F. A.; ABDEL-HALIM, M. S.; GAD, M. M.; FOU DA, S. M.; BABA, N. Z.; ALRUMAIH, H. S.; AKHTAR, S. Effect of nanodiamond addition on flexural strength, impact strength, and surface roughness of pmma denture base. *Journal Of Prosthodontics*, 2018.
- 23 C., H. A.; E., P. M. *Plastics Materials And Process - A Concise Encyclopedia*. Hoboken: John Wiley and Sons, Inc, 2003.
- 24 RESINEX. *PMMA - Polimetilmetacrilato*. Disponível em: <<https://www.resinex.pt/tipos-de-polimeros/pmma.html>>.
- 25 FAEZ, R.; REIS, C.; FREITAS, P. S. D.; KOSIMA, O. K.; PAOLI, G. R. E. M.-A. D. Polímeros condutores. *Química Nova*, 2000.
- 26 TRIPATHI, S. N.; SAINI, P.; GUPTA, D.; CHOUDHARY, V. Electrical and mechanical properties of pmma/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization. *J Mater Sci*, p. 6223–6232, 2013.
- 27 NOVOSELOV, K.; GEIM, A.; MOROZOV, S.; JIANG, Y. Z. D.; DUBONOS, S.; I.V.GRIGORIEVA; FIRSOV, A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004.

- 28 SINGH, R. K. R. K.; SINGH, D. P. Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications. *RSC Adv.*, 2016.
- 29 AYYARU, S.; AHN, Y.-H. Application of sulfonic acid group functionalized graphene oxide to improve hydrophilicity, permeability, and antifouling of pvdf nanocomposite ultrafiltration membranes. *Journal Of Membrane Science*, p. 210–219, 2017.
- 30 CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, p. 225–227, 2013.
- 31 HU, K.; KULKARNI, D. D.; CHOI, I.; TSUKRUK, V. V. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress In Polymer Science*, p. 1934–1972, 2014.
- 32 YANGA, C.-R.; TSENG, S.-F.; CHEN, Y.-T. Laser-induced reduction of graphene oxide powders by high pulsed ultraviolet laser irradiations. *Applied Surface Science*, 2018.
- 33 ANTONELLOU, A.; SYGELLOU, L.; GEORGAKILAS, K. V. V.; N. YANNOPOULOS, S. Efficient defect healing and ultralow sheet resistance of laser-assisted reduced graphene oxide at ambient conditions. *Carbon*, 2018.
- 34 WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações*. SÃO PAULO: Livraria esquadro, 2005. 350 p.
- 35 JENA, K. K.; FANTAZI, A.; MAYYAS, A. T. Efficient and cost-effective hybrid composite materials based on thermoplastic polymer and recycled graphite. *Chemical Engineering Journal*.
- 36 KIM, J. E.; LIM, J. H.; KANG, Y. J.; KIM, J. H.; SHIM, J. S. Effect of pressure and particle size during aluminum oxide air abrasion on the flexural strength of disperse-filled composite and polymer-infiltrated ceramic network materials. *Polymers*, 2020.
- 37 ZHOU, S.; WANG, L.; XUE, Q. Duplex doped nanocomposite carbon-based coating with self-lubricating performance. *Diamond And Related Materials*, p. 58–65, 2012.
- 38 KUNDU; RATH, T.; PABAN, P. Reduced graphene oxide paper based nanocomposite materials for flexible supercapacitors. *RSC Advances*, 2015.
- 39 ASAKA, K.; TERADA, T.; SAITO, Y. Application of multiwall carbon nanotubes to conductive manipulation-probe tips for in-situ transmission electron microscopy of nanometer-sized material: Electrical measurement of a silicon nanoparticle. *Materials Research Express*, 2019.
- 40 CHATTOPADHYAY, P. K.; BASULI, U.; CHATTOPADHYAY, S. Studies on novel dual filler based epoxidized natural rubber nanocomposite. *Polymer Composites*, 2010.
- 41 AL-SHEMMARI, F. H. J.; AL-MULLA, E. A. J.; RABAH, A. A. A comparative study of different surfactants for natural rubber clay nanocomposite preparation. *Rendiconti Lincei*, p. 409–413, 2014.
- 42 MURNIATI, R.; SUTISNA; WIBOWO, E.; ROKHMAT, M.; ISKANDAR, F.; ABDULLAH, M. Natural rubber nanocomposite as human-tissue-mimicking materials for replacement cadaver in medical surgical practice. *Procedia Engineering*, p. 101–107, 2017.

- 43 M.JALALI; S.DAUTERSTEDT; A.MICHAUD; R.WUTHRICH. Electromagnetic shielding of polymer–matrix composites with metallic nanoparticles. *Composites: Part B*, p. 1420–1426, 2011.
- 44 BORGOHAIN, C.; ACHARYYA, K.; SARMA, S.; SENAPATI, K. K.; SARMA, K. C.; PHUKAN, P. A new aluminum-based metal matrix composite reinforced with cobalt ferrite magnetic nanoparticle. *Journal Of Materials Science*, 2013.
- 45 AREEROB; PATTARITH, K.; YONRAPACH. Fabrication of ag nanoparticles adhered on rgo based on both electrodes in dye-sensitized solar cells (dsscs). *Renewables: Wind, Water, And Solar*, 2020.
- 46 VAJTAI, R. *Springer handbook of nanomaterials*. USA: Springer, 2013.
- 47 YAHIA, I.; KESHK, S. M. A. S.; ALFAIFY, S. Synthesis and characterization of wide-scale uv-vis cut-off laser filter using methyl violet-6b/pmma polymeric composite films. *Sensors And Actuators A*, 2017.
- 48 EL-BASHIR, S. M.; ALWADAI, N. M.; ALZAYED, N. Ac/dc electrical conduction and dielectric properties of pmma/pvac/ c60 down-shifting nanocomposite films. *Journal Of Molecular Structure*, 2018.
- 49 GAO, Z.; YANG, L.; QIN, X.; LIU, K.; GAO, Y. Preparation of semi-insulating pani pmma coating and its applications in internal charging protection. *Int J Adv Manuf Technol*, 2017.
- 50 GUPTA, A. K.; BAFNA, M.; VIJAY, Y. K. Study of optical properties of potassium permanganate (kmno₄) doped poly(methylmethacrylate) (pmma) composite films. *Bull. Mater. Sci.*, 2018.
- 51 ZHONG, J.; DING, Y.; GAO, F.; WEN, J.; ZHOU, J.; ZHENG, W.; SHEN, L.; FU, C.; WANG, B. Free volume correlation with electrical conductivity of polycarbonate/reduced graphene oxide nanocomposites studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Applied Polymer Science*, 2019.
- 52 RAMYA, J. R.; ARUL, K. T.; SATHIAMURTHI, P.; NIVETHAA, E.; BASKAR, S. A. S.; MOHANA, B.; ELAYARAJA, K.; VEERLA, S. C.; ASOKAN, K.; KALKURA, S. N. Gamma irradiated poly (methyl methacrylate)-reduced graphene oxide composite thin films for multifunctional applications. *Composites: Part B*, p. 752–760, 2019.
- 53 PODDAR, M. K.; PRADHAN, S.; MOHOLKAR, V. S.; ARJMAND, M.; SUNDARRAJ, U. Ultrasound–assisted synthesis and characterization of polymethyl methacrylate reduced graphene oxide nanocomposites. *Soft Matter: Synthesis, Processing And Products*, p. 673–687, 2018.
- 54 AHMADA, H.; FANA, D. H. M. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. *Composites: Part B*, p. 270–280, 2018.
- 55 ELHALAWANY, N.; WASSEL, A. R.; ABDELHAMID, A. E.; ELFADL, A. A.; NOUH, S. Novel hyper branched polyaniline nanocomposites for gamma radiation dosimetry. *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 2020.

- 56 NARDI, D. T.; GUEDES, S. M. L. Formação de cor no polimetil metacrilato (pmma) irradiado com feixes de elétrons. In: . International Nuclear Atlantic Conference: Associação Brasileira De Energia Nuclear, 2005.
- 57 SHANTI, R.; HADI, A. N.; SALIM, Y. S.; CHEE, S. Y.; RAMESH, S.; RAMESH, K. Degradation of ultra-high molecular weight poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate-co-acrylic acid) under ultra violet irradiation. *RSC Advances*, 2017.
- 58 GONG, Y.; QIN, C.; HE, W.; QIAO, Z.; ZHANG, G.; CHEN, R.; GAO, Y.; XIAO, L.; JIA, S. Solar light assisted green synthesis of photoreduced graphene oxide for the high-efficiency adsorption of anionic dyes. *RSC Advances*, 2017.
- 59 SHARMA, N.; SHARMA, V.; JAIN, Y.; KUMARI, M.; GUPTA, R.; SHARMA, S. K.; SACHDEV, K. Synthesis and characterization of graphene oxide (go) and reduced graphene oxide (rgo) for gas sensing application. *Macromolecular Symposia*, 2017.
- 60 HUANG, Y.; WANG, X.; JIN, X.; WANG, T. Study on the pmma/go nanocomposites with good thermal stability prepared by in situ pickering emulsion polymerization. *J Therm Anal Calorim*, p. 755–763, 2014.
- 61 WRÓBLEWSKA, A.; DUŻYŃSKA, A.; JUDEK, J.; STOBIŃSKI, L.; ŻERAŃSKA, K.; GERTYCH, A. P.; ZDROJEK, M. Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by raman spectroscopy mapping. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 2017.
- 62 FENG, L.; GUAN, G.; LI, C.; ZHANG, D.; XIAO, Y.; ZHENG, L.; ZHU, W. In situ synthesis of poly(methyl methacrylate)/graphene oxide nanocomposites using thermal-initiated and graphene oxide-initiated polymerization. *Journal Of Macromolecular science*, p. 720–727, 2013.