

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

ANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

**AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE UM
NANOCOMPÓSITO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE POLICARBONATO
REFORÇADO COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E SUA REDUÇÃO (RGO)**

**RIO DE JANEIRO
2022**

ANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE UM
NANOCOMPÓSITO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE POLICARBONATO
REFORÇADO COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E SUA REDUÇÃO (RGO)

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber, D.Sc.

Rio de Janeiro

2022

©2022

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, microfilmар 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).

Silva, Anderson Oliveira da.

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE UM NANOCOM-
PÓSITO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE POLICARBONATO REFORÇADO
COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E SUA REDUÇÃO (RGO) / Anderson
Oliveira da Silva. – Rio de Janeiro, 2022.

146 f.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2022.

1. Nanocompósitos. 2. Reciclagem. 3. Grafenos. 4. Policarbonato. 5. Barra
de pressão Hopkinson. i. Weber, Ricardo Pondé (orient.) ii. Título

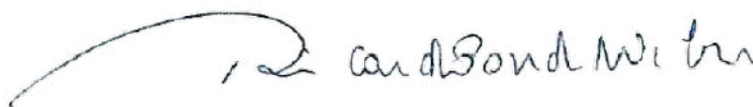
ANDERSON OLIVEIRA DA SILVA

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO DE UM NANOCOMPÓSITO DE RESÍDUO INDUSTRIAL DE POLICARBONATO REFORÇADO COM ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E SUA REDUÇÃO (RGO)

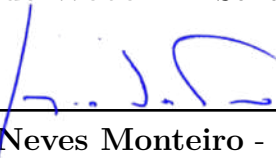
Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber.


Aprovada em 07 de julho de 2022, pela seguinte banca examinadora:



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



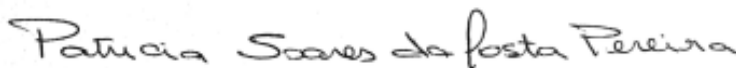
Prof. **Sergio Neves Monteiro** - D.Sc. do IME



Prof. **Lúcio Fábio Cassiano Nascimento** - D.Sc. do IME



Pós-Doc. **Suzane de Sant'Ana Oliveira** - D.Sc. Instituto de Química da UFRJ



Prof. **Patrícia Soares da Costa Pereira** - D.C. da UERJ - Zona Oeste



Prof. **Marcos Lopes Dias** - D.Sc. do IMA

Rio de Janeiro
2022

*Este trabalho é dedicado à minha família!
E em especial a meus pais, Ilza e Valdemar.
Obrigado por acreditarem em minha escolha apesar das incertezas.*

AGRADECIMENTOS

À Deus. A Ele eu sou grato por estes quatro anos de trabalho árduo. Sou grato pelos momentos bons e também pelos momentos ruins, pois são esses que nos fazem fortalecer e seguir em frente. Sou grato pelas amizades formadas que me inspiraram, me ajudaram, e me encorajaram nos momentos difíceis. Senhor, obrigado!

À minha amada família, aos meus pais Valdemar e Ilza, a minha irmã Livia, pelo amor, carinho e apoio.

Ao meu orientador Ricardo Pondé Weber que com sua experiência e dedicação, me orientou no caminho da ciência, contribuindo para meu crescimento profissional.

Aos membros que compõe esta banca, professores, Sérgio Neves Monteiro, Lúcio Fábio Cassiano Nascimento, Suzane de Sant'Ana Oliveira, Patrícia Soares da Costa Pereira e Marcos Lopes Dias, que disponibilizaram auxílio e atenção quando necessitei, sendo imprescindíveis na construção desta tese.

A todos os professores da SE/8 pela ajuda, orientação e ensinamentos passados, especialmente ao professor Ten. Coronel Wagner Anacleto. Agradeço também aos funcionários dos laboratórios, em especial ao senhor Leonardo. Aos funcionários do CTEEx, especialmente aos Cap. Da Silva e Rodrigues. Aos funcionários da UEZO-UERJ, especialmente à técnica Mônica e a professora Patrícia. Aos funcionários do IMA- UFRJ, especialmente, ao Flávio e João, por toda boa vontade e disponibilidade de realização dos ensaios. Muito obrigado a todos!

À CAPES e ao CNPQ pelo suporte financeiro ao longo deste trabalho.

As minhas parceiras de laboratório, Suzane, Karollyne e Géssica, que me ajudaram, me aconselharam, me ensinaram, e oraram por mim. Eu agradeço muito, por fazerem parte da minha vida nestes anos. Sem dúvidas, são especiais para mim!

Também agradeço, aos meus companheiros de moradia, Ester, Rafael V e Rafael Adm. MUITÍSSIMO obrigado por tudo! Vocês foram significativos nesta jornada. Aos meus amigos Thiago, Bernardo, Ângelo, Wesley, Pedro, Matheus pelo companheirismo e parceria, pelos conselhos e desafios. Valeu rapaziada por tudo! Agradeço a todos os amigos que cultivei no IME, que graças a Deus são muitos, e em especial, ao Bonde 4.0.

Sou grato! Pois mesmo que eu não tenha conseguido fazer o melhor, eu lutei para que o melhor fosse feito. E mesmo que eu não seja o que eu deveria ser, Graças a Deus, também não sou o que era antes. Paráfrase de Marthin Luther King.

Obrigado!

*"E ainda que tivesse o dom de profecia,
e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência,
e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que,
transportasse os montes, e não tivesse amor,
Eu nada seria."*

(Bíblia Sagrada, 1 Coríntios 13:2)

RESUMO

O presente trabalho objetivou pela primeira vez, por meio da reciclagem mecânica do policarbonato (PC) oriundo de resíduos industriais, melhorar as propriedades mecânicas e dinâmicas do polímero com a incorporação de nanofolhas de óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO). Os nanocompósitos foram formulados com a adição de 0,1 e 0,3% em peso de GO e RGO na matriz de policarbonato. A fabricação dos nanocompósitos consistiu da pré-mistura e dispersão das nanopartículas de GO e RGO na matriz de policarbonato, seguida pelo processamento das pré-misturas PC/GO e PC/RGO em uma extrusora dupla rosca. Posteriormente, foi feita a termomoldagem dos masterbatch formulados após extrusão em uma prensa térmica a 280°C. As caracterizações físico-químicas por meio de espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Raman, termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), difração de raios-X (DRX), e as de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM), foram realizadas durante e após todo processamento dos nanocompósitos, para posterior comparação com o grupo controle, policarbonato reciclado (PCM). As avaliações mecânicas de dureza Rockwell M e de compressão foram realizadas para verificar as alterações na resistência dos nanocompósitos comparados ao grupo PCM. A caracterização dinâmica foi realizada com o auxílio de uma barra de pressão Hopkinson (BPH), sujeitando os nanocompósitos fabricados às altas taxas de deformação (2200s⁻¹, 3200s⁻¹ e 4200s⁻¹). Por meio das caracterizações realizadas no PCM, foi possível observar que a reciclagem mecânica não afetou significativamente as propriedades do polímero. A obtenção do óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO) foram confirmadas por meio das análises físico-químicas e morfológicas de FTIR, TGA, Raman, DRX, AFM e MEV. Os grafenos sintetizados, GO e RGO, foram considerados grafenos de poucas camadas (*few-layers graphene*), pois apresentaram aproximadamente 8 e 5 camadas, respectivamente. A inserção dos grafenos na matriz de PC não mudou a característica de sensibilidade à taxa de deformação do policarbonato. Também foi visto uma ligeira melhora no seu desempenho mecânico e dinâmico. Os grupos formulados com RGO, de modo geral, apresentaram melhor resistência ao escoamento (MPa) e tenacidade (J/cm³) comparado aos nanocompósitos formulados com GO. Esta melhora pode ser atribuída a uma melhor dispersão das folhas de RGO na matriz (vista por MEV), somada às interações atrativas de empilhamento $\pi - \pi$ (vistas em FTIR e Raman). Os valores encontrados corroboram com a literatura, validando o objetivo da tese de produzir um nanocompósito reciclado com nanopartículas de GO e RGO, com propriedades concorrentes com aquelas encontradas para produtos fabricados com o polímero virgem.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Reciclagem. Grafenos. Policarbonato. Barra de pressão Hopkinson.

ABSTRACT

The present work aimed for the first time, through the mechanical recycling of polycarbonate (PC) from industrial waste, to improve the mechanical and dynamic properties of the polymer with the incorporation of graphene oxide nanosheets (GO) and its reduction (RGO). The nanocomposites were formulated with the addition of 0.1 and 0.3 wt.% of GO and RGO in the polycarbonate matrix. The fabrication of the nanocomposites consisted of premixing and dispersing the GO and RGO nanoparticles in the polycarbonate matrix, followed by processing the PC/GO and PC/RGO premixes in a twin-screw extruder. Subsequently, the formulated masterbatch was thermoformed after extrusion in a heat press at 280°C. Physical-chemical characterizations by means of infrared spectroscopy (FTIR) and Raman, thermogravimetry (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM) and atomic force (AFM), were carried out during and after all processing of the nanocomposites, for later comparison with the control group, recycled polycarbonate (PCM). Mechanical evaluations of Rockwell M hardness and compression were performed to verify the changes in the strength of the nanocomposites compared to the PCM group. Dynamic characterization was performed with the aid of a Hopkinson pressure bar (BPH), subjecting the manufactured nanocomposites to high strain rates (2200s⁻¹, 3200s⁻¹, and 4200s⁻¹). Through the characterizations performed in the PCM, it was possible to observe that the mechanical recycling did not significantly affect the properties of the polymer. Obtaining graphene oxide (GO) and its reduction (RGO) was confirmed through physicochemical and morphological analyzes of FTIR, TGA, Raman, XRD, AFM, and SEM. The synthesized graphenes, GO and RGO, were considered low-layer graphene (*few-layers graphene*), as they had approximately 8 and 5 layers, respectively. The insertion of graphenes in the PC matrix did not change the strain rate sensitivity characteristic of polycarbonate. A slight improvement in its mechanical and dynamic performance was also seen. The groups formulated with RGO, in general, showed better yield strength (MPa) and toughness (J/cm³) compared to nanocomposites formulated with GO. This improvement can be attributed to a better dispersion of the RGO sheets in the matrix (seen by SEM), added to the attractive $\pi - \pi$ stacking interactions (seen in FTIR and Raman). The values found to corroborate the literature, validating the objective of the thesis of producing a recycled nanocomposite with nanoparticles of GO and RGO, with properties competing with those found for products made with the virgin polymer.

Keywords: Nanocomposites. Recycling. Graphene. Polycarbonate. Split-Hopkinson pressure bar.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Participação no Mercado Global de compósitos formulados com grafeno no ano de 2020. Adaptado de Grand View Research ¹	28
Figura 2 – Esquematização dos métodos SSD e LPF, desenvolvidos para o processamento de nanomateriais com partículas 2D, para alta taxa de produção (30). Esfoliação dos materiais 2D em um solvente (A); deposição das nanopartículas na superfície do polímero com o uso de um equipamento rotoevaporador (B); processamento por extrusão (C); solução com o material 2D suspenso em solvente agitado continuamente para evitar precipitação (D); bombeamento direto da solução para o interior de uma extrusora dupla-rosca (E); mistura por fusão e pelletização dos nanocompósitos (F); moldagem por injeção (G).	31
Figura 3 – Estrutura química do mero do Policarbonato.	34
Figura 4 – Esquematização do processo de policondensação interfacial do policarbonato.	35
Figura 5 – Fluxograma esquemático dos tipos de reciclagens adotadas para reutilização de materiais poliméricos.	36
Figura 6 – Esquematização das etapas de reciclagem mecânica do policarbonato.	37
Figura 7 – Estruturas moleculares de grafeno, de óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO).	38
Figura 8 – Abordagens utilizadas na síntese de nanomateriais, Top-Down e Bottom-up.	39
Figura 9 – Espectros de FTIR para o grafeno, óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO).	41
Figura 10 – Curvas de TGA para óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO).	41
Figura 11 – Espectros Raman para do grafite, GO e o RGO obtido por redução térmica, variando temperaturas entre 300 e 450°C.	42
Figura 12 – Diagramas esquemáticos da transesterificação entre os grupos carbonato presentes na cadeia do PC e o grupos carboxila das folhas de RGO em alta temperatura durante a mistura de fusão.	43
Figura 13 – Interações do tipo Van der Waals (empilhamento $\pi-\pi$) com a matriz de policarbonato.	44
Figura 14 – Esquema do alongamento a ruptura do nanocompósito PC/GO-0,25, mostrando a micrografia da fratura sob tração, o percentual de alongamento e a possível estrutura com o enxerto entre as carboxilas presentes no GO e no PC.	45
Figura 15 – Representação esquemática de uma onda compressiva longitudinal viajando através de um cilindro constituído de dois diferentes materiais	47

Figura 16 – Comportamento da tensão e da velocidade de partícula de uma onda durante sua reflexão em uma superfície livre e uma rígida.	48
Figura 17 – Propagação da onda elástica em diferentes momentos em uma barra cilíndrica após impacto de um projétil cilíndrico de mesmo diâmetro. . .	48
Figura 18 – Representação esquemática do sistema de pressão barra Hopkinson. . .	49
Figura 19 – Curvas representativas para a tensão e deformação verdadeira do comportamento do policarbonato em diferentes taxas de deformação	51
Figura 20 – Curvas de tensão e deformação obtidas por BPH para o policarbonato e nanocompósitos PC/MNCNT sujeitos a taxa de deformação de 3100 s^{-1}	52
Figura 21 – Representação esquemática da síntese do Óxido de Grafeno (GO) e do Óxido de Grafeno Reduzido (RGO).	55
Figura 22 – Representação esquemática da rota empregada para a produção dos nanocompósitos com 0,1 e 0,3 wt.% de GO e RGO respectivamente.(a) solução de policarbonato e CHCl_3 ; (b) dispersão das nanopartículas de GO e RGO na matriz de PC; (c) evaporação do solvente; (d) secagem do RGO em estufa; (e) marcerização e dispersão do RGO em CHCl_3 com um ultrassom; (f) processamento das pré-misturas em uma extrusora e (g) termoformagem em prensa térmica.	57
Figura 23 – Masterbatch dos nanocompósitos processados: PC/GO 0.1%, PC/GO 0.3%, PC/RGO 0.1% e PC/RGO 0.3%.	59
Figura 24 – Placas termomoldadas: Policarbonato reciclado moldado (PCM), PC/GO 0.1%, PC/GO 0.3%, PC/RGO 0.1% e PC/RGO 0.3%.	60
Figura 25 – Curvas de TGA e DTG dos rejeitos de policarbonato e do policarbonato reciclado por termomoldagem (PCM).	68
Figura 26 – Termogramas do resíduo de PC: Curvas obtidas de primeiro (história térmica) e segundo aquecimento (T_g).	70
Figura 27 – Termogramas do PC solubilizado em clorofórmio: Curvas obtidas de primeiro (história térmica) e segundo aquecimento (T_g).	71
Figura 28 – Termogramas do policarbonato reciclado (PCM): Curvas obtidas de primeiro (história térmica) e segundo aquecimento (T_g).	72
Figura 29 – Espectrogramas de FTIR-ATR do policarbonato antes (resíduos de PC) e após reciclagem – PCM.	74
Figura 30 – Difractogramas WAXD do policarbonato antes (resíduos de PC) e após reciclagem – PCM.	75
Figura 31 – Microfotografias obtidas por MEV (magnificação de 10000x) e AFM para as nanopartículas de GO (a) e RGO (b).	76
Figura 32 – Espectros de FTIR em absorvância para o GO e RGO.	77
Figura 33 – Espectros Raman para o GO produzido via método de Hummers modificado e do RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.	78

Figura 34 – Curvas de TGA obtidas para o GO produzido via método de Hummers modificado e do RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.	79
Figura 35 – Difractogramas (DRX) para o GO e RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.	81
Figura 36 – Espectros normalizados de FTIR para o PCM e nanocompósitos estudados.	82
Figura 37 – Espectros normalizados de FTIR para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, nas regiões em 1770 cm ⁻¹ (a) e na região em 1156-1218 cm ⁻¹ (b). Gráfico obtido para a intensidade relativa (IR) das bandas estudadas (c).	84
Figura 38 – Deslocamento Raman para os nanocompósitos PC/GO 0.3 (a) e PC/RGO 0.3 (b), ambos comparados com os espectros obtidos para o GO e RGO.	85
Figura 39 – Representação esquemática da interação de empilhamento $\pi - \pi$ gerada durante o processamento por extrusão.	86
Figura 40 – Termogramas obtidos para todos os grupos de avaliação.	87
Figura 41 – Curvas de DSC de 1 ^o e 2 ^o aquecimento para o nanocompósito PC/GO 0.1.	88
Figura 42 – Curvas de DSC de 1 ^o e 2 ^o aquecimento para o nanocompósito PC/GO 0.3.	89
Figura 43 – Curvas de DSC de 1 ^o e 2 ^o aquecimento para o nanocompósito PC/RGO 0.1.	89
Figura 44 – Curvas de DSC de 1 ^o e 2 ^o aquecimento para o nanocompósito PC/RGO 0.3.	90
Figura 45 – Difractogramas normalizados para todos os grupos avaliados: PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3.	91
Figura 46 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície de fratura do polycarbonato reciclado, PCM. Magnificação de 1000 e 5000 x.	92
Figura 47 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície de fratura dos nanocompósitos PC/GO 0.1 (a) e PC/GO 0.3 (b). Magnificação de 1000 e 5000 x.	93
Figura 48 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície de fratura dos nanocompósitos PC/RGO 0.1 (a) e PC/RGO 0.3 (b). Magnificação de 1000 e 5000 x.	94
Figura 49 – Gráfico de barras comparativo das médias de Dureza Rockwell M.	95
Figura 50 – Curvas de tensão-deformação para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3; (a) curvas obtidas em taxa igual a 0,02 s ⁻¹ e (b) curvas obtidas em taxa igual a 0,1 s ⁻¹	97
Figura 51 – Gráficos de barras plotados para os valores calculados de Limite de escoamento (a), módulo de elasticidade (b) e tenacidade (c).	99

Figura 52 – Curvas de tensão-deformação verdadeira obtidas no ensaio de barra Hopkinson, para todos os grupos de avaliação sujeitos às taxas de deformação 2200 s ⁻¹ (a), 3200 s ⁻¹ (b) e 4200 s ⁻¹ (c).	102
Figura 53 – Gráficos representativos para os valores de tensão de escoamento (a), deformação verdadeira (b) e tenacidade (c) dinâmica para os grupos PCM, PC-GO 0.1, PC-GO 0.3, PC-RGO 0.1 e PC-RGO 0.3.	103
Figura 54 – Difrátogramas WAXD do porta-amostra de Alumínio.	122
Figura 55 – Curvas de perfil dos flakes de GO e RGO obtidas por meio de microscopia de força atômica (AFM).	123
Figura 56 – Tratamento do espectro Raman com funções Lorentzianas para o GO. Valores utilizados para os cálculos de grau e desordem e tamanho de cristalito.	124
Figura 57 – Tratamento do espectro Raman com funções Lorentzianas para o RGO. Valores utilizados para os cálculos de grau e desordem e tamanho de cristalito.	125
Figura 58 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PCM.	127
Figura 59 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.1.	128
Figura 60 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.3.	128
Figura 61 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.1.	129
Figura 62 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.3.	129
Figura 63 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PCM.	130
Figura 64 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.1.	131
Figura 65 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.3.	131
Figura 66 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.1.	132
Figura 67 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.3.	132
Figura 68 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grup PCM.	135
Figura 69 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.1.	136
Figura 70 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.3.	136
Figura 71 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.1.	137
Figura 72 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.3.	137
Figura 73 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grup PCM.	138
Figura 74 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.1.	139
Figura 75 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.3.	139
Figura 76 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.1.	140
Figura 77 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.3.	140
Figura 78 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grup PCM.	141
Figura 79 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.1.	142
Figura 80 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.3.	142
Figura 81 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.1.	143

Figura 82 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.3.143

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação dos polímeros.	32
Quadro 2 – Datasheet do Policarbonato MaKrolon®.	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores de constante de solubilidade ($\mu\text{g/ml}$) para o óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO) em diferentes solventes.	29
Tabela 2 – Grupos de avaliação.	61
Tabela 3 – Valores obtidos da decomposição térmica do PC antes e após reciclagem por termomoldagem.	67
Tabela 4 – Análise quantitativa referente ao IO do polycarbonato antes (resíduos de PC) e após reciclagem – PCM	73
Tabela 5 – Valores obtidos na técnica de Raman para o GO e RGO: grau de desordem (I_D/I_G), tamanho de cristalito (τ).	79
Tabela 6 – Valores obtidos da decomposição térmica do GO produzido via método de Hummers modificado e do RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.	80
Tabela 7 – Tamanho de cristalito (τ) e número de camadas (n) do GO e RGO obtidos por meio da análise de DRX.	82
Tabela 8 – Valores normalizados para a intensidade relativa das bandas (IR) para os nanocompósitos e PCM, tendo o pico de referência 2958 cm^{-1}	83
Tabela 9 – Valores obtidos da decomposição térmica para todos os grupos de avaliação.	87
Tabela 10 – Valores médios de dureza Rockwell M.	95
Tabela 11 – Valores médios obtidos das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de compressão para taxa de deformação de $0,02\text{ s}^{-1}$	98
Tabela 12 – Valores médios obtidos das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de compressão para taxa de deformação de $0,1\text{ s}^{-1}$	98
Tabela 13 – Valores médios de tensão de escoamento obtidos para todos os grupos de avaliação no ensaio dinâmico de barra de pressão Hopkinson.	104
Tabela 14 – Valores médios de deformação verdadeira, obtidos para todos os grupos de avaliação no ensaio dinâmico de barra de pressão Hopkinson.	104
Tabela 15 – Valores médios de Tenacidade obtidos para todos os grupos de avaliação no ensaio dinâmico de barra de pressão Hopkinson.	104
Tabela 16 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de dureza Rockwell – M para os grupos avaliados.	126
Tabela 17 – Análise do teste de Tukey para as médias de dureza Rockwell – M para os grupos avaliados.	126
Tabela 18 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de $0,02\text{ s}^{-1}$	133

Tabela 19 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,1 s ⁻¹	133
Tabela 20 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 0,1 s ⁻¹	133
Tabela 21 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de módulo de elasticidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,02 s ⁻¹	133
Tabela 22 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de módulo de elasticidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,1 s ⁻¹	134
Tabela 23 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tenacidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,02 s ⁻¹	134
Tabela 24 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tenacidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,1 s ⁻¹	134
Tabela 25 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 2200 s ⁻¹	144
Tabela 26 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 2200 s ⁻¹	144
Tabela 27 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 3200 s ⁻¹	144
Tabela 28 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 4200 s ⁻¹	144
Tabela 29 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 4200 s ⁻¹	145
Tabela 30 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de deformação verdadeira obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 2200 s ⁻¹	145
Tabela 31 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de deformação verdadeira obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 3200 s ⁻¹	145
Tabela 32 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de deformação verdadeira obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 4200 s ⁻¹	145
Tabela 33 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 4200 s ⁻¹	145

Tabela 34 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de Tenacidade obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 2200 s ⁻¹	146
Tabela 35 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de Tenacidade obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 3200 s ⁻¹	146
Tabela 36 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de Tenacidade obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 4200 s ⁻¹	146
Tabela 37 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 4200 s ⁻¹	146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de tecnologia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
CTEx	Centro de Tecnologia do Exército
IMA	Instituto de Macromoléculas Prof Eloíza Mano
PC	Policarbonato
PCM	Policarbonato Reciclado
GO	Óxido de grafeno
RGO	Óxido de grafeno reduzido
2D	Bidimensional
BPH	Barra de pressão Hopkinson
DSC	Calorimetria diferencial de varredura - do inglês: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FTIR	Espectroscopia com transformada de Fourier - do inglês: <i>Fourier Transformed Infrared Spectroscopy</i>
TGA	Análise termogravimétrica - do inglês: <i>Thermogravimetry analysis</i>
Raman	Espectroscopia Raman
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
AFM	Microscopia de força atômica - do inglês: <i>Atomic Force microscopy</i>
DRX	Difração de raios X
THF	Tetrahidrofurano
DMF	Dimetilformamida
NMP	metil-2-pirrolidona

CHCl_3	Clorofórmio
IO	Índice de oxidação
IR	Intensidade relativa
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_m	Temperatura de fusão
T_d	Temperatura de decomposição
X_c	Grau de cristalinidade

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	transição secundária
β	Largura meia-altura
λ	Comprimento de onda
π	Elétrons π
σ	Tensão ou amplitude da onda
ε	Deformação
$\dot{\varepsilon}$	Taxa de deformação
θ	Ângulo de difração
μ	Micro
ρ	Densidade
τ	Tamanho de cristalito
n	número de camadas
ΔH_m	Entalpia de fusão
\sim	Aproximadamente

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	OBJETIVOS	25
1.2	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	26
2	REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	MATRIZES POLIMÉRICAS MODIFICADAS COM GRAFENO	27
2.1.1	MATRIZ POLIMÉRICA	31
2.1.2	POLICARBONATO	34
2.2	GRAFENO E SEUS DERIVADOS: GO E RGO	38
2.3	NANOCOMPÓSITOS COM GRAFENO E SEUS DERIVADOS (GO E RGO) INCORPORADOS NA MATRIZ DE POLICARBONATO	42
2.4	COMPORTAMENTO DINÂMICO DE NANOCOMPÓSITOS	46
3	MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1	MATERIAIS	53
3.1.1	POLICARBONATO	53
3.1.2	ÓXIDO DE GRAFENO (GO) E SUA REDUÇÃO (RGO)	54
3.2	PROCESSAMENTO DOS NANOCOMPÓSITOS	56
3.2.1	PREPARAÇÃO DAS PRÉ-MISTURAS DE PC/GO E PC/RGO	58
3.2.2	PROCESSAMENTO DAS PRÉ-MISTURAS DE PC/GO E PC/RGO POR EX- TRUSÃO	59
3.2.3	TERMOMOLDAGEM NA PRENSA TÉRMICA	59
3.2.4	GRUPOS DE AVALIAÇÃO	60
3.3	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	61
3.3.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	61
3.3.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	61
3.3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	62
3.3.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	63
3.3.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	63
3.3.6	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM)	64
3.3.7	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
3.4	ENSAIOS MECÂNICOS E DINÂMICO	65
3.4.1	ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL	65
3.4.2	ENSAIO DE COMPRESSÃO	65
3.4.3	ENSAIO DINÂMICO - BARRA DE PRESSÃO HOPKINSON	65
3.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	66

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	RECICLAGEM PRIMÁRIA DO POLICARBONATO	67
4.1.1	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	67
4.1.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	69
4.1.3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	73
4.1.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	74
4.2	ÓXIDO DE GRANEFÓ (GO) E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO)	76
4.2.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOPARTÍCULAS DE GO E RGO	76
4.2.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	77
4.2.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	78
4.2.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	79
4.2.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	80
4.3	NANOCOMPÓSITOS PC/GO E PC/RGO	82
4.3.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	82
4.3.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN	85
4.3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	86
4.3.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	88
4.3.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	90
4.3.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	91
4.3.7	ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL	95
4.3.8	ENSAIO QUASE-ESTÁTICO POR COMPRESSÃO	96
4.3.9	ENSAIO DINÂMICO COMPRESSIVO – BARRA DE PRESSÃO HOPKINSON	101
5	CONCLUSÃO	107
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
	REFERÊNCIAS	112
	APÊNDICE A – DIFRATROGRAMA PARA O PORTA-AMOSTRA OBTIDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	122
	APÊNDICE B – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA: CURVAS DE PERFIL DO GO E RGO	123
	APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA RAMAN	124
	APÊNDICE D – ANÁLISE ESTATÍSTICA- DUREZA ROCKWELL	126
	APÊNDICE E – CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO: ENSAIO DE COMPRESSÃO	127

APÊNDICE F – ANÁLISE ESTATÍSTICA- ENSAIO DE COMPRES-	
SÃO	133
APÊNDICE G – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO - ENSAIO	
DE BARRA HOPKINSON	135
APÊNDICE H – ANÁLISE ESTATÍSTICA - ENSAIO DE BARRA	
HOPKINSON	144

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas, uma crescente demanda por materiais com elevadas propriedades, e principalmente, multifuncionais em diferentes aplicações industriais, tem promovido o avanço no desenvolvimento de materiais compósitos nanoestruturados avançados (1). Considerados como materiais do século XXI, o desenvolvimento de nanocompósitos objetiva diminuir o peso final do produto, em sinergia com a melhoria de propriedades específicas em diferentes aplicações estruturais, que não são encontradas em compósitos convencionais (2) (3).

Atualmente, os nanocompósitos oferecem novas tecnologias e oportunidades de negócios para todos os setores da indústria (2). Quando destinados a equipamentos que suportam altas taxas de deformação, como no caso de blindagens balísticas pessoal ou veicular, os reforços em nanoescala podem aprimorar os polímeros de engenharia, que surgem como melhor alternativa de componente matricial para o desenvolvimento de nanotecnologias que auxiliam o combatente durante sua ação (4).

Com o surgimento do grafeno como material rígido e de alta resistência, alguns pesquisadores (5) (6) (7) (8) (9) têm dedicado esforços para mostrar que, a combinação desse material com uma matriz polimérica, seja ela termoplástica ou termorrígida, pode melhorar significativamente o desempenho mecânico e dinâmico da mesma. Quando funcionalizado por esfoliação, o grafeno ou óxido de grafeno (GO), por consistir de regiões intercaladas com carbonos hibridizados do tipo sp^2 e do tipo sp^3 , apresenta grupos funcionais hidroxila e epóxi em seus planos basais que aumentam sua interação com a matriz polimérica. Essa interação propicia um melhor encaixe mecânico na interface nano carga-matriz, e à sua geometria bidimensional pode contribuir para uma maior rigidez obtida no compósito (8) (10).

Por exemplo, o policarbonato (PC) é um termoplástico com ótima transparência e alta tenacidade, e por isso é fortemente empregado na produção de blindagens transparentes para emprego civil e militar (11). Nos últimos anos tem sido objeto de estudo junto ao grafeno para o desenvolvimento de nanocompósitos com diferentes aplicações industriais, como: biomédica, automotiva e aeroespacial (12) (13) (14) (15) (16) (17) (18) (19) (20) (5) (9).

Por ser um material termoplástico, o policarbonato permite um retrabalho após seu processamento e, conseqüentemente, sua futura reciclagem. Devido às questões ambientais discutidas nos últimos anos, essa possibilidade de reciclagem se torna importante para o desenvolvimento de produtos sustentáveis, prolongando o ciclo de vida do polímero (21). Todavia, a reciclagem ou reprocessamento dos materiais poliméricos, implica na perda

de suas propriedades mecânicas, físicas ou químicas. Uma das rotas empregadas para melhorar essas propriedades após reciclagem é incorporando pequenas quantidades de polímeros virgens nos materiais pós-consumo, ou reforçando-os com fibras (sintéticas ou naturais), whiskers ou partículas, que interagirão física ou quimicamente com o resíduo polimérico (21). De acordo com Spinacé e Paoli(21), a adição destas cargas de reforço é uma alternativa viável, podendo melhorar as propriedades dos polímeros reciclados e torná-los competitivos em relação aos polímeros virgens.

Assim, para corroborar com os avanços tecnológicos da defesa brasileira, essa pesquisa teve por objetivo produzir um nanocompósito, a partir da reciclagem de resíduos industriais de policarbonato Makrolon® com a incorporação de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO). Os nanocompósitos foram processados mecanicamente, com o auxílio de uma extrusora dupla-rosca e uma prensa térmica. O desempenho dinâmico foi avaliado sob altas taxas de deformação por compressão dinâmica em uma barra de Pressão Hopkinson, buscando obter propriedades competitivas com aqueles produzidos industrialmente.

1.1 Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar o desempenho mecânico e dinâmico de um nanocompósito produzido com resíduos industrial de policarbonato reforçado com óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido termicamente (RGO). A relevância desta pesquisa está relacionada à resposta dinâmica destes nanocompósitos produzidos com resíduos de policarbonato em comparação com aqueles produzidos com o polímero virgem.

Para atender as especificidades desta pesquisa, outros objetivos específicos foram:

1. Caracterização físico-química do resíduo de policarbonato (PC), oriundo do processamento industrial por injeção, e posterior reciclagem mecânica em uma prensa térmica a 280°C;
2. Caracterização físico-química do policarbonato reciclado (PCM);
3. Síntese do óxido de grafeno por meio do método de Hummers modificado (GO) e, posteriormente, sua redução térmica (RGO);
4. Caracterização do óxido de grafeno e sua redução (RGO) por análises físico-químicas, tais como: Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raio X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia de Força Atômica (AFM);

5. Produção dos nanocompósito PC/GO e PC/RGO por meio da mistura por fusão em uma extrusora dupla-rosca e moldagem a quente em uma prensa térmica; seguida das caracterizações físico-químicas citadas anteriormente;
6. Avaliação da dureza Rockwell dos nanocompósitos; comparando-o com o policarbonato reciclado (PCM);
7. Avaliação do comportamento mecânico do PCM e dos nanocompósitos por meio do ensaio de compressão;
8. Avaliação dinâmica sob diferentes taxas de deformação dos materiais de estudo com o auxílio da Barra de Pressão Hopkinson.

1.2 Organização do trabalho

O presente trabalho está dividido em 8 (oito) capítulos, incluindo a introdução (Capítulo 1). Os demais foram organizados da seguinte maneira:

- Capítulo 2 (Revisão bibliográfica): Foi realizado um levantamento bibliográfico para sustentar os processos e metodologias empregadas nesta pesquisa;
- Capítulo 3 (Materiais e métodos): Neste capítulo foram listados os materiais empregados na formulação dos nanocompósitos e sua origem. Todas as etapas de processamento dos nanocompósitos e da síntese do óxido de grafeno (GO) e sua posterior redução térmica (RGO) foram apresentados. Também foi apresentado as técnicas de caracterizações empregadas para obtenção das propriedades dos materiais processados.
- Capítulo 4 (Resultados e discussões): Baseado nos resultados experimentais e na literatura existente, foi realizada uma discussão comparando os valores obtidos para os nanocompósitos em suas diferentes formulações, comparando-os com o grupo controle, policarbonato reciclado (PCM);
- Capítulo 5 (Conclusões): Neste capítulo são apresentadas as principais considerações em relação ao desempenho dos nanocompósitos estudados;
- Capítulo 6 (Sugestões): Neste capítulo são apresentadas sugestões para trabalhos futuros, visando continuidade do trabalho;
- Capítulo 7 (Referências Bibliográficas) – É listada a literatura nacional e internacional empregada como apoio para o processamento dos nanocompósitos e posterior discussão dos resultados obtidos;
- Capítulo 8 (Apêndices) – São apresentados os resultados obtidos nas análises.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Matrizes poliméricas modificadas com grafeno

Com o advento da nanotecnologia, o crescimento e o desenvolvimento de materiais de engenharia a base de carbono tem se destacado nos últimos anos, devido às elevadas propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas que esses materiais podem fornecer (22). Quando empregados como reforço no desenvolvimento de compósitos estruturais, o componente matricial que surge como melhor alternativa para a proteção e transferência de carga externa são os materiais poliméricos (18) (19).

No caso do grafeno, material alotrópico do carbono, seu emprego em materiais poliméricos proporciona o desenvolvimento de materiais mais resistentes mecanicamente, incluindo paralelamente, propriedades físico-químicas como, alta permeabilidade, condutividade térmica e elétrica (23). Este sinergismo beneficia o interesse desse material e sua aplicação para diversas áreas, tais como: fabricação de componentes estruturais de aeronaves e automóveis, materiais de construção civil, e outros.

Desde seu isolamento em 2004, várias pesquisas na área de compostos à base de grafeno têm sido publicadas, contribuindo para o aumento do seu tamanho de mercado, estimado em 2020 em US\$ 94,4 milhões, e com perspectiva de crescimento até 2028 a valores próximos de US\$ 1,6 bilhão, a uma taxa de crescimento anual composta de 43,2% de 2021–2028¹. De acordo com o relatório da Grand View Research¹, no ano de 2020, as aplicações de materiais compósitos dominaram o mercado de grafeno com uma participação de 41,3% (Figura 1), devido às suas crescentes aplicações em indústrias de construção, aeroespacial, automotiva, de baterias, revestimentos, de metais e plásticos.

O desenvolvimento de nanocompósitos com grafeno à base de matrizes termoplásticas ou termofixas, tem crescido nos últimos anos devido a sua facilidade de processamento e escalabilidade do produto (18) (19) (20) (12) (24). No caso dos polímeros classificados como termoplásticos, estes materiais com domínios ordenados fisicamente (por exemplo, os cristalinos) e não reticulados quimicamente, podem ser processados, moldados e reciclados pelos métodos escaláveis e convencionais de extrusão, e injeção, por exemplo. Já os materiais termofixos, também propiciam uma rota escalável, por meio da mistura do polímero, geralmente uma resina com um agente endurecedor/reticulante, gerando ao polímero final

¹ Grand View Research. Graphene Market Size, Share Trends Analysis Report By Material (Graphene Oxide, Graphene Nanoplatelets), By Application (Electronics, Composites), By Region (APAC, Europe), And Segment Forecasts, 2021–2028. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/graphene-industry> p. 145, 2021. Acesso em 15 de jan. de 2022.

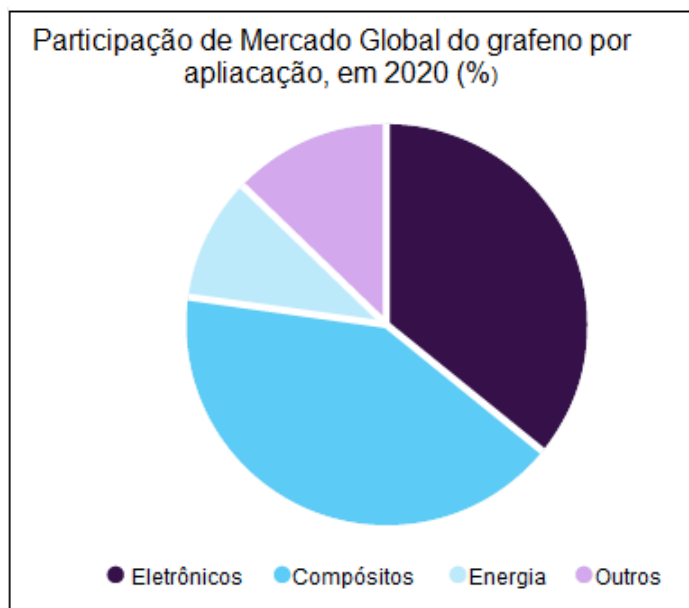


Figura 1 – Participação no Mercado Global de compósitos formulados com grafeno no ano de 2020. Adaptado de Grand View Research¹.

segmentos reticulados com elevados valores de rigidez, resistência mecânica.

Sejam matrizes termoplásticas ou termorrígidas, os processamentos mais eficientes relatados na literatura para a formulação de nanocompósitos de matriz polimérica com grafeno ou seus derivados (GO e rGO) são: processamento por misturas de solução (*solution mixing*), por polimerização in situ e mistura por fusão (*melt mixing*) (17) (25) (26) (27).

A mistura de soluções é uma técnica baseada na solubilização do polímero em um solvente, no qual, as partículas de grafeno possam inchar. É uma técnica que apresenta boa dispersão das partículas, mas apresenta baixa escalabilidade industrial, sendo mais empregada em trabalhos laboratoriais com o uso de equipamentos que geram forças de cisalhamento de alta velocidade, como as técnicas de ultra-sonicação e agitação magnética. A mistura proporciona uma dispersão adequada das folhas (flakes) de grafeno, GO ou rGO no polímero, sendo bastante versátil. Quando o solvente é evaporado, as folhas são remontadas, imprensando o polímero para formar os nanocompósitos (25) (27).

Nesta técnica, os solventes mais empregados na solubilização dos polímeros, dependendo da sua origem, são: água, acetona, clorofórmio, tetrahydrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), tolueno, metil-2-pirrolidona (NMP), e outros solventes orgânicos. Em relação a dispersão das nanopartículas dos grafenos óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO), Konios et al.(28) investigaram as suas constantes de solubilidade em 18 solventes diferentes mostrando que, o GO apresenta melhor dispersão e estabilidade em soluções aquosas, em NMP e em etileno glicol, com valores de solubilidade próximos de 8,7 $\mu\text{g/ml}$ para o NMP, por exemplo. Similar ao GO, o óxido de grafeno reduzido (RGO) também apresenta boa solubilidade em NMP, assim como, em o-Diclorobezeno (o-DCB)

e 1-cloronaftaleno (CN); mas apresenta maior interação com solventes apolares, como: clorofórmio, tolueno e clorobenzeno (28). Na Tabela 1 são apresentados alguns dos valores obtidos por Konios et al.(28) de solubilidade para os grafenos citados.

Tabela 1 – Valores de constante de solubilidade ($\mu\text{g/ml}$) para o óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO) em diferentes solventes.

Solventes	Solubilidade do GO	Solubilidade do RGO
Água Deionizada	6.6	4.74
Etileno glicol	5.5	4.9
N-metil-pirrolidona (NMP)	8.7	9.4
Clorofórmio	1.3	4.6
Tolueno	1.57	4.14
Clorobenzeno	1.62	3.4
o-Diclorobenzeno	1.91	8.94
1-Cloronaftaleno	1.8	8.94

A polimerização *in situ* é outra técnica que envolve a mistura de nanopartículas com monômeros, em solução ou não, seguida de polimerização *in situ* na presença das nanopartículas dispersas. Neste caso, durante a polimerização *in situ*, os flakes de grafeno são misturados inicialmente com monômeros levando à produção de compósitos com boa dispersão e fortes interações entre a matriz e flakes, podendo as nanopartículas se tornarem parte do polímero em nível molecular (29).

No caso do GO e do rGO, os grupos funcionais gerados durante a esfoliação do grafeno podem ser reativos com o monômero, produzindo enxerto de cadeias do polímero nas superfícies de grafeno e, conseqüentemente, melhorando as propriedades mecânicas do material (17). De modo geral, as dificuldades encontradas neste método de processamento, estão associadas ao aumento da viscosidade durante o processo de polimerização, que limita a fração de carga e o processamento dos compósitos, dificultando a polimerização em fase a granel (29).

A mistura por fusão (*melt mixing*) comparada as outras, é a técnica mais escalável e economicamente atraente para dispersar nanopartículas em polímeros, particularmente termoplásticos, sendo na maioria dos casos, livres de solvente. Ela envolve a fusão do polímero a temperaturas elevadas (geralmente acima da temperatura de fusão do termoplástico) e a mistura das nanopartículas (em pó), comumente por extrusão. De acordo com Gong(29) as altas forças de cisalhamento e pressão geradas durante a composição do fundido são as principais forças para intercalação ou esfoliação dos flakes de GO ou RGO na matriz polimérica.

No caso de materiais a base de grafeno, Papageorgiou, Kinloch e Young(17) afirmam que os resultados em geral (vistos na literatura) mostram que a mistura por fusão produz nanocompósitos com um grau adequado de dispersão. Todavia, é preciso atentar para a

temperatura de trabalho durante o processo de mistura por fusão, pois há possibilidade de ocorrer degradação do polímero a elevadas temperaturas, bem como, pode ocorrer degradação por meio das altas forças de cisalhamento que às vezes são necessárias para a mistura eficiente do polímero com os flakes de grafeno.

Muñoz et al.(30) visando melhorar as rotas anteriormente citadas em termos de processamento e escalabilidade de nanocompósitos formulados com materiais bidimensionais (2D), propuseram pela primeira vez, duas estratégias em que materiais 2D pré-esfoliados fossem incorporados na matriz polimérica pelo processo de mistura por fusão, são eles: deposição sólido-sólido (*solid-solid deposition* –SSD) e alimentação em fase líquida (*liquid-phase feeding* –LPF).

Na Figura 2 são apresentadas as rotas SSD e LPF propostas por Muñoz et al.(30). De modo geral, na rota SSD, é feita uma esfoliação dos materiais 2D em um solvente comum a matriz polimérica (A), seguida da deposição das nanopartículas na superfície do polímero com o uso de um equipamento rotoevaporador (B). A mistura após secagem é colocada diretamente no alimentador da extrusora (C). Já na rota LPF, uma solução com o material 2D suspenso em solvente é agitado continuamente para evitar precipitação (D), e em seguida é bombeada diretamente para o interior de uma extrusora dupla-rosca onde o polímero já se encontra em estado fundido (E), gerando a mistura por fusão e pelletização dos nanocompósitos poliméricos (F). Após pelletização em ambas estratégias, a produção das amostras pode ser realizada pelo método de moldagem por injeção (G).

De acordo com os autores supracitados (30), ambas as técnicas possibilitam obter um alto grau de esfoliação das partículas 2D nos nanocompósitos poliméricos, seja adicionando partículas pré-esfoliadas diretamente em uma extrusora (LPF) ou depositando as partículas na superfície do polímero em pó (SSD) antes da extrusão. Para Muñoz et al.(30) e Gong(29), usar materiais 2D pré-esfoliados na matriz polimérica proporciona uma boa dispersão das partículas durante o processo de mistura por fusão, e conseqüentemente, as propriedades dos nanocompósitos podem ser aprimoradas.

Assim sendo, com base nestes principais e efetivos métodos de processamentos de nanocompósitos com materiais 2D incorporados em uma matriz polimérica, nesta pesquisa foi feito um levantamento bibliográfico dos constituintes que comporam o material final (policarbonato, óxido de grafeno (GO) e sua redução térmica (RGO)), bem como, foi explanado os tipos de interações físicas ou químicas que podem ocorrer entre eles no processamento por extrusão. Também foi feito um levantamento bibliográfico das propriedades mecânicas e dinâmicas já reportadas na literatura, buscando um suporte para obtenção de melhores resultados neste trabalho.

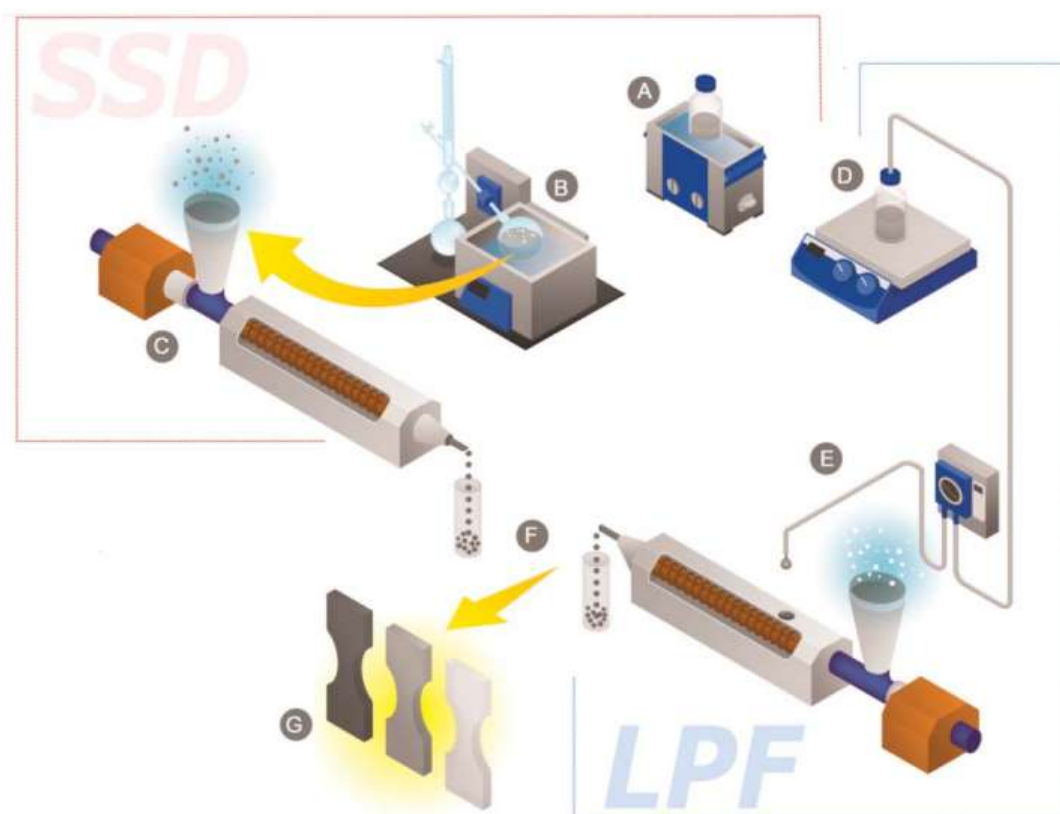


Figura 2 – Esquematização dos métodos SSD e LPF, desenvolvidos para o processamento de nanomateriais com partículas 2D, para alta taxa de produção (30). Esfoliação dos materiais 2D em um solvente (A); deposição das nanopartículas na superfície do polímero com o uso de um equipamento rotoevaporador (B); processamento por extrusão (C); solução com o material 2D suspenso em solvente agitado continuamente para evitar precipitação (D); bombeamento direto da solução para o interior de uma extrusora dupla-rosca (E); mistura por fusão e pelotização dos nanocompósitos (F); moldagem por injeção (G).

2.1.1 Matriz polimérica

O componente matricial de um compósito, seja ele, na escala nano ou macro, deve atender alguns requisitos, tais como, manter a orientação e espaçamento homogêneo do reforço no meio, transmitir as forças cisalhantes para o reforço e fornecer ao reforço proteção contra danos superficiais (31). Especificamente, os materiais poliméricos atendem esses requisitos, sendo empregados em diversas pesquisas, principalmente por serem baratos e de fácil processabilidade quando comparados aos materiais metálicos e cerâmicos.

Tradicionalmente denominado pelo nome do monômero usado na polimerização, os polímeros (do grego, *poli-* referente a muitos e *mero-* a partes) são macromoléculas formadas por meros (unidades estruturais repetitivas) ligados covalentemente entre si, com quantidade suficiente para gerar propriedades que, por sua vez, não variam com a adição

ou remoção de poucas unidades repetitivas (32) (33).

Como anteriormente citado, os polímeros comumente são classificados em dois grupos, os termoplásticos e os termorrígidos. No que lhes dizem respeito, esses são baseados nas características de fusibilidade e/ou solubilidade, que impõem diferentes processos tecnológicos. No caso dos termoplásticos, sejam eles lineares (possui em sua cadeia principal átomos de carbono secundários) ou ramificados (possui em sua cadeia principal átomos de carbono terciários) permitem retrabalho após processamento, fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento. Ou seja, permitem que sejam reciclados quimicamente, ou mecanicamente. Enquanto que, os termorrígidos, são insolúveis e infusíveis devido sua estrutura tridimensional, reticulada com ligações cruzadas (34) (35). Outros meios de se classificar um polímero estão apresentados no Quadro 1 (31).

Quadro 1 – Classificação dos polímeros.

Critério	Classe do Polímero
Origem do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Natural • Sintético
Número de monômeros	<ul style="list-style-type: none"> • Homopolímero • Copolímero
Método de preparação	<ul style="list-style-type: none"> • Adição • Condensação
Estrutura química da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Policarbonato • Poliéster • Poliamida, etc.
Encadeamento da cadeia	<ul style="list-style-type: none"> • Sequência cabeça-cauda • Sequência cabeça-cabeça, ou cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia	<ul style="list-style-type: none"> • Sequência cis • Sequência trans
Taticidade da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Isotática • Sindiotática • Atática
Fusibilidade do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Termorrígido • Termoplástico

Fonte: Mano(31).

Dependendo das condições da polimerização de cada monômero, nem todas as cadeias crescem até um determinado comprimento, acarretando ao polímero diferentes pesos moleculares. Isto é significativo pois, para uma mesma estrutura polimérica, as propriedades dos polímeros variam progressivamente com o peso molecular, se tornando pouco expressivas quando esses pesos atingem ou ultrapassam a ordem de grandeza de 10^5 . Em outras palavras, com o aumento do peso molecular, aumenta-se algumas propriedades do polímero, como: a viscosidade, o ponto de amolecimento, a resistência à tração, a resistência ao impacto, e outras (35).

Outro fator que infere diretamente nas propriedades dos materiais poliméricos é o grau de cristalinidade destes. A saber, nenhum polímero é totalmente cristalino (32). Ou seja, os materiais poliméricos formam sólidos com fase amorfa e cristalina. No caso, as regiões amorfas colaboram para a elasticidade, a maciez e flexibilidade, assim como, podem ocasionar anisotropia nas propriedades físicas e na resistência do polímero a solventes. Já as regiões cristalinas, ou cristalinidade, estão diretamente relacionadas a densidade, a rigidez, a resistência mecânica e dinâmica, assim como, as propriedades térmicas do polímero. Por exemplo, em paralelo ao aumento da cristalinidade, aumenta-se as propriedades supracitadas (35). A cristalinidade do polímero pode ser apurada por algumas metodologias, como por exemplo, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios X (DRX) (11).

Além da cristalinidade, a avaliação do comportamento térmico do polímero por DSC e/ou DMTA (análise termodinâmica-mecânica), permitem relacionar as propriedades macroscópicas às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais de grupos ou segmentos laterais da cadeia principal, resultantes de rotações em torno de ligações químicas. Estas relaxações são uma medida da mobilidade das cadeias, dependentes da estrutura molecular e da temperatura, decaindo com o aumento desta (36). Outras importantes informações termodinâmicas de primeira (fusão e cristalização) e de segunda ordem (transição vítrea e relaxações secundárias associadas às fases cristalinas e amorfas), podem ser obtidas por meio da análise do comportamento térmico.

Especificamente para polímeros amorfos é importante a apuração da relaxação primária ou relaxação α ou como chamada, região de transição vítrea (T_g), pois é resultado de movimentos moleculares nos segmentos da cadeia polimérica principal. A T_g ocorre em uma determinada faixa de temperatura e é diretamente influenciada pela composição, flexibilidade da cadeia molecular, peso molecular, presença de plastificante, grau de reticulação e de cristalinidade do polímero (36).

A saber, além da transição vítrea, existem outras relaxações secundárias (nomeadas em ordem alfabética na sequência em que ocorrem, como, β , γ , δ , etc.) associadas à fase amorfa, ocorrendo em temperaturas inferiores a T_g . De acordo com Cassu e Felisberti(36), talvez um dos efeitos mais importantes destas relaxações secundárias nas propriedades do polímero, seja a tenacidade, usualmente associada à relaxação γ , ocorrendo a baixas temperaturas.

Um exemplo, é o policarbonato (PC), um polímero de elevada tenacidade, cuja transição vítrea ocorre em torno de 150 °C, a relaxação β , atribuída à tensão causada pela orientação interna dos grupos laterais ou por defeitos que ocorrem durante o empacotamento no estado vítreo, ocorre em aproximadamente 80 °C, e a relaxação γ atribuída a tenacidade, ocorre em temperaturas em torno de -97 °C (4) (36).

2.1.2 Policarbonato

De caráter amorfo e transparente, o Policarbonato (PC) é atualmente um dos polímeros termoplásticos disponível comercialmente, que possui maior capacidade de absorver energia ao impacto. Por esta razão, o policarbonato é fortemente empregado como escudo de proteção civil ou militar, como por exemplo, em vidros blindados.

Fabricado inicialmente na década de 50, pelas empresas Bayer na Alemanha e General Electric nos EUA, independentemente, o PC possui características associadas ao grupo funcional carbonato (CO_3^{2-}), resultado da combinação de compostos polihidroxilados e derivados de ácido carbônico, apresentando núcleos aromáticos na sua cadeia principal (Figura 3), como é o caso do Policarbonato Bisfenol-A (4,4'-isopropilidenedifenol) (37).

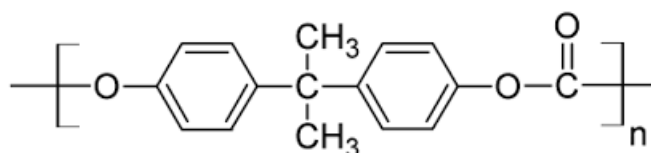


Figura 3 – Estrutura química do mero do Policarbonato.

O policarbonato é obtido por meio da transesterificação do Bisfenol-A com o fosgênio, a partir dos processos distintos de policondensação interfacial ou MELT (fosgenação direta). Estes processos consistem basicamente de 3 etapas, diferenciando basicamente entre si, o catalisador. No caso da policondensação interfacial é a amina terciária $-\text{NR}_3$, e no processo MELT é o cloreto de metileno (CH_2Cl_2) ou o clorofórmio (CHCl_3), sendo o CHCl_3 economicamente mais viável (37).

Na primeira etapa (Figura 4) em ambos os processos, principalmente na policondensação interfacial, a reação do Bisfenol-A com o fosgênio (COCl_2) é mantido suspenso e dissolvido em solução aquosa do Bisfenol-A com hidróxido de sódio, geralmente na presença do solvente catalisador da reação (NR_3 ou CHCl_3). Essa reação formará um sal de Bisfenol-A, com subproduto, moléculas de água (H_2O) (11) (37) (38).

A reação entre o fosgênio com o sal de Bisfenol-A, produz a formação de um cloroformato (RCClO_2) com liberação de cloreto de sódio (NaCl). Por conseguinte, a reação entre o cloroformato e o sal de Bisfenol-A ocorre, produzindo um cloroformato de cadeia maior. Por se tratar de uma polimerização por policondensação, essa reação acontecerá até que todo cloroformato reaja com o sal de Bisfenol-A, dando origem ao polímero, o Policarbonato.

De acordo com Wiebeck(37), os grupos aromáticos na cadeia principal da macromolécula, confere ao policarbonato uma estrutura amorfa, transparente e rígida, tendo baixa contração na moldagem. A regularidade da molécula e os grupos aromáticos atribuem ao

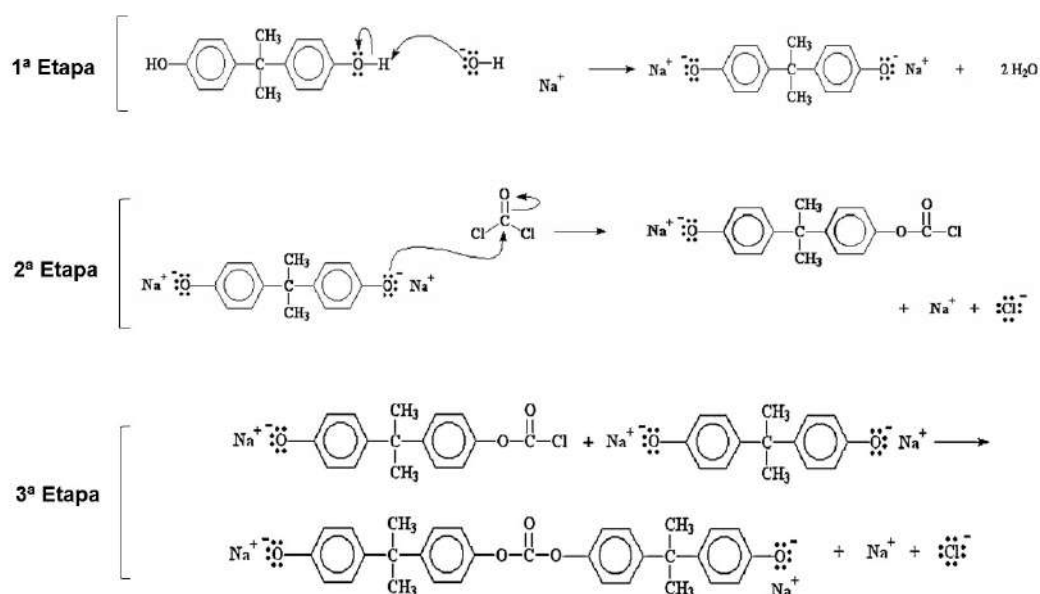


Figura 4 – Esquemática do processo de policondensação interfacial do policarbonato.

Adaptado de Weber(11).

policarbonato elevado valor de temperatura de transição vítrea ($\sim 150^\circ\text{C}$) e estabilidade dimensional muito boa.

Quando submetido a tensões em temperaturas superiores às de transições secundárias e inferiores a T_g , pequenos movimentos nos grupos internos (fenileno, isopropilideno e carbonatos) na cadeia polimérica são originados absorvendo por deformação estas tensões (37). Essa capacidade de absorção de energia em um longo intervalo de temperatura, atrelado ao elevado volume livre abaixo da T_g , fornece ao policarbonato elevada tenacidade e resistência ao impacto (38).

De acordo com os autores supracitados, devido a rigidez e ao tamanho da unidade de repetição do polímero, os sólidos obtidos de PC apresentam agregados cristalinos que incluem um pequeno número de unidades moleculares, sendo menores que os comprimentos de onda da luz visível, não interferindo na sua transmissão de luz na região do visível (37).

Sua estrutura molecular lhe confere a capacidade de ser injetado, moldado por termoformagem, moldado por sopro, extrudado ou processado em uma grande variedade de formas, que incluem objetos sólidos, lâminas ou filamentos (37). No caso específico da termoformagem, ou termomoldagem, este pode ser moldado em temperatura próxima a de amolecimento, entre 225 e 250 °C.

Em relação a resistência a agentes químicos, o PC é insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos e inorgânicos, assim como, hidrocarbonetos. Por outro lado, é solúvel em clorofórmio, diclorometano, tetrahidrofurano, dimetil formamida, dioxano, cloreto de metileno, tetracloreto, e a outros compostos orgânicos (11) (38).

A reciclagem e reutilização do policarbonato pode ser realizada por reciclagem mecânica, química ou energética. Conceitualmente, são 4 tipos de reciclagens: a primária, a secundária, a terciária e a quaternária (Figura 5) (21).

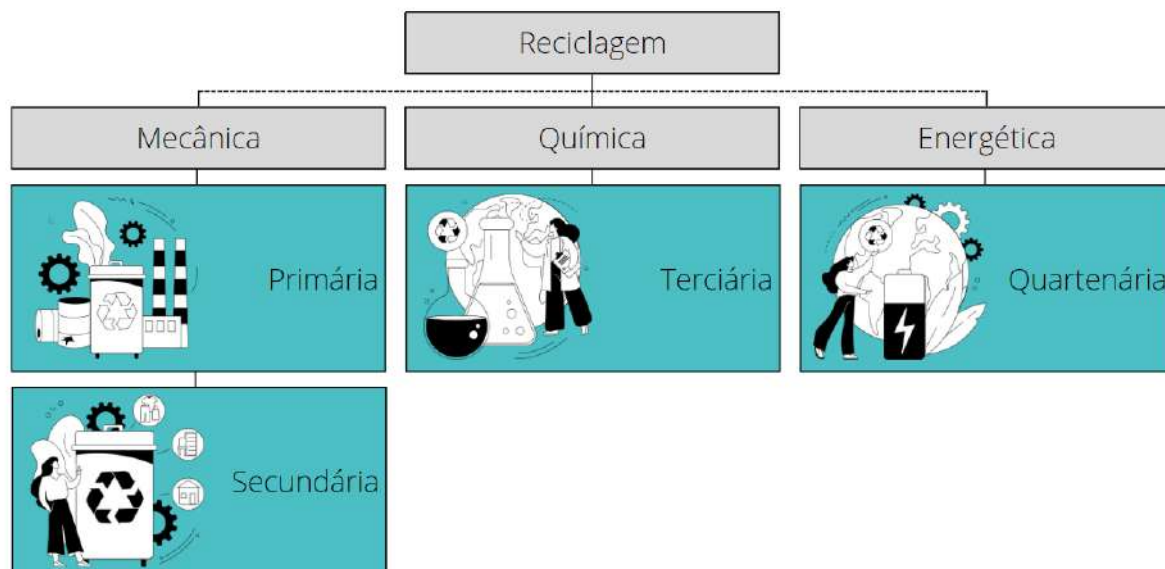


Figura 5 – Fluxograma esquemático dos tipos de reciclagens adotadas para reutilização de materiais poliméricos.

A reciclagem primária (mecânica) do material polimérico é aquela à qual a matéria-prima é de fonte absolutamente limpa e confiável, comumente gerada a partir de resíduos industriais. Por outro lado, a reciclagem secundária é referente a matéria-prima oriunda de rejeitos urbanos ou industriais, com propriedades diferentes do polímero virgem (21). Quando reprocessado por meio de reciclagem mecânica, o policarbonato pode apresentar uma série de propriedades deterioradas, como a diminuição da sua resistência ao impacto, comparado ao polímero de PC original (39). Uma solução para este problema, pode ser abordada pela mistura do PC com outros materiais, modificando a resistência ao impacto do PC reciclado (21). Por outro lado, Żenkiewicz et al.(40) apontam que a reciclagem mecânica do PC por meio do processo de injeção pode promover uma pequena degradação na macromolécula de policarbonato aumentando ligeiramente sua resistência à tração, causada provavelmente pelo aumento das forças de van der Waals. Os autores observaram que as maiores mudanças nas propriedades examinadas do policarbonato ocorrem durante sua primeira moldagem por injeção.

A reciclagem mecânica envolve etapas de separação, pré-lavagem, lavagem, enxágue, moagem e secagem (Figura 6). Na reciclagem mecânica, os resíduos podem ser processados por fusão em qualquer método usualmente aplicado ao PC virgem, tais como: prensagem, extrusão e injeção (41).

A reciclagem terciária ou química, é o processo tecnológico de produção de insumos

químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos. Como o PC é um poliéster e apresenta estrutura semelhante ao poli(tereftalato de etileno) (PET), os métodos de reciclagem química ou de despolimerização do PC mais comuns relatados, envolvem a hidrólise por ácidos ou bases em meio aquoso, a transesterificação para oligômeros (42) e a sua decomposição em seu monômero (Bisfenol-A) em alta pressão e temperatura de aproximadamente 300°C (573 K), apresentando rendimentos de Bisfenol-A de até 80% (43) (44). Porém, mesmo podendo render uma alta porcentagem do monômero, este tipo de reciclagem requer um esquema de separação de produtos complicado e está relacionado a uma série de problemas ambientais e de segurança, devido ao uso de solventes orgânicos tóxicos (39).

Por fim, a reciclagem quaternária ou energética, é aquela em que o processo empregado almeja usar a matéria-prima como fonte energética a partir da combustão desta (21). Este tipo de reciclagem termoquímica, geralmente feita por pirólise em atmosfera inerte e em uma faixa de temperatura de 300 a 1000°C, tem sido sugerida como uma alternativa promissora para o tratamento de polímeros, pois pode lidar com moléculas orgânicas de alta massa molar, enquanto suas desvantagens estão relacionadas a baixa seletividade em termos de monômero e a grande quantidade de subprodutos (39).

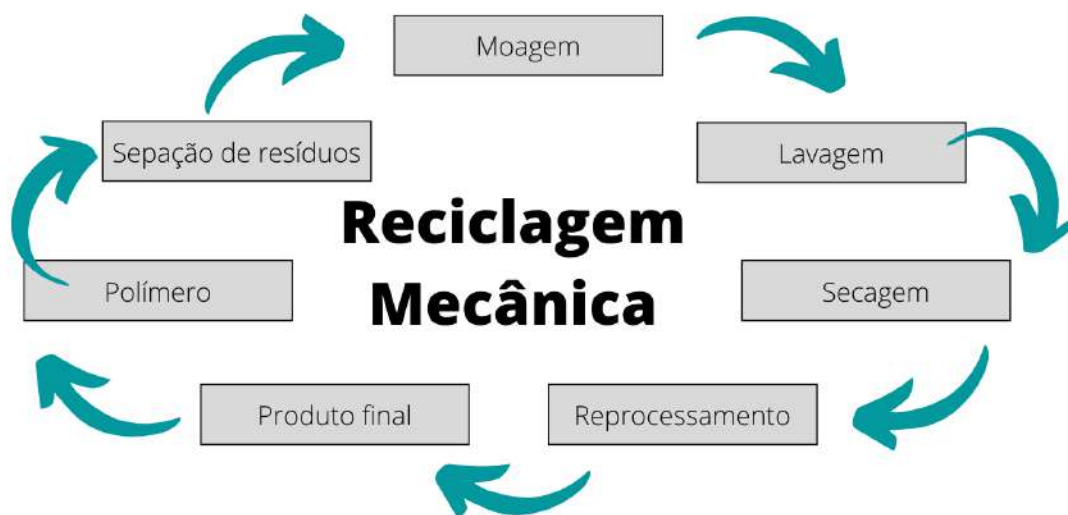


Figura 6 – Esquemática das etapas de reciclagem mecânica do policarbonato.

Adaptado de Rodrigues et al.(45).

Neste trabalho optou-se pela reciclagem mecânica e conceitualmente do tipo primária, pois o policarbonato foi obtido de resíduos industriais gerados por processamento de injeção (rebarbas). Espera-se que as propriedades do policarbonato reciclado sejam próximas as reportadas do polímero virgem. Mas, com o objetivo de melhorar as propriedades finais do material, foram incorporadas nos resíduos nanopartículas 2D de óxido de grafeno

e óxido de grafeno reduzido. Uma revisão das propriedades e rotas de obtenção de ambos materiais 2D, é abordada a seguir.

2.2 Grafeno e seus derivados: GO e RGO

Desde sua obtenção, isolamento e caracterização em 2004, pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, ganhadores do prêmio Nobel de Física em 2010, o grafeno tem sido considerado um material promissor para diversas aplicações de engenharia (12) (15) (23), (45) (46) e principalmente, nas áreas de nanotecnologias destinadas a aplicações de alta performance, como a de defesa veicular e pessoal (8) (9) (10) (47) (48) (49) (50).

Sendo uma forma alotrópica do carbono, resultante de uma estrutura hexagonal e bidimensional (2D) de átomos de carbono ligados covalentemente, hibridizados do tipo sp^2 , em uma configuração do tipo favo de mel (Figura 7), o grafeno puro (*pristine graphene*) apresenta excelentes propriedades físicas e químicas, tais como: área superficial teórica de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, condutividade térmica e elétrica em torno de 5000 W/mK e 64 S/m respectivamente, resistência mecânica e módulo de elasticidade de aproximadamente 42 N/m e 1 TPa (ou 130 GPa , considerando a espessura da monocamada de grafeno de $0,335 \text{ nm}$) (12) (47) (50) (51).

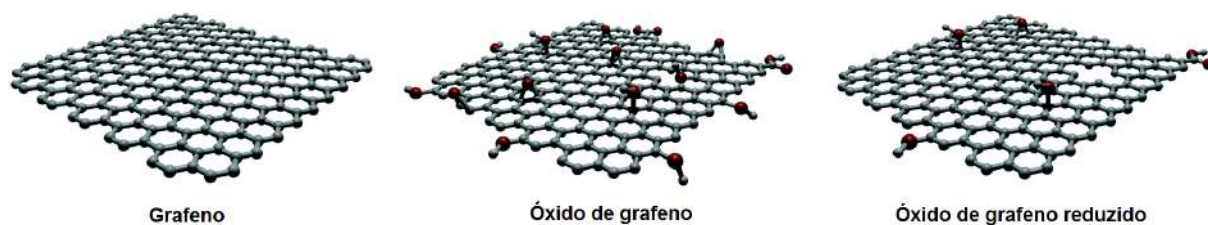


Figura 7 – Estruturas moleculares de grafeno, de óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO).

Adaptado de Reina et al.(52).

O grafeno é comumente obtido a partir da esfoliação mecânica ou química do cristal de grafite, até obter um número de camadas bidimensionais por uma abordagem de cima para baixo (*Top-down*), que resume-se em reduzir o tamanho do cristal para submícrons ou nanodimensões (abaixo de 100 nm em uma de suas três dimensões) (Figura 8). A outra alternativa, conhecida como *Bottom-up* consiste em construir o sólido a partir da escala atômica, átomo por átomo, ou de nanoaglomerados de uma forma que retenha a escala de suas unidades estruturais (53).

Atualmente, existem várias metodologias para a síntese do grafeno, dentre elas, destacam-se: a esfoliação mecânica (54), o crescimento epitaxial sobre substrato de carvão de silício (55) (56) (57), o crescimento epitaxial por deposição de vapor químico, também conhecido como CVD - chemical vapor deposition (58) (59) (60), redução química do óxido

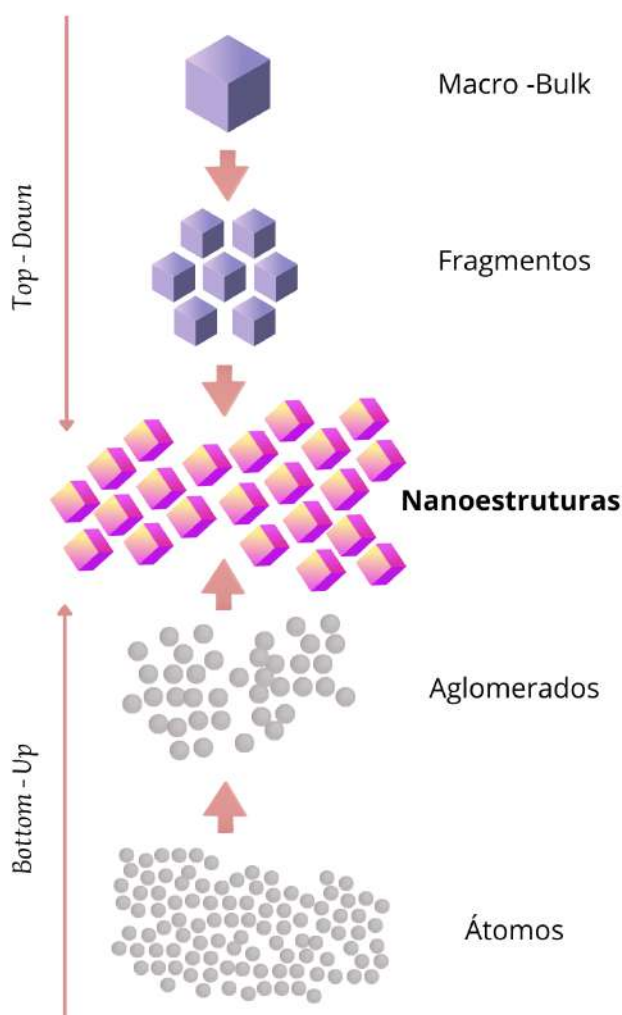


Figura 8 – Abordagens utilizadas na síntese de nanomateriais, Top-Down e Bottom-up.

de grafeno (61) (62), esfoliação do grafite em fase líquida (63) (64) (65) e o desenrolamento de nanotubos de carbono (66).

Devido ao seu caráter hidrofóbico, ou seja, pouco disperso em água, dois derivados do grafeno têm ganhado destaque recentemente, são eles: o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (RGO) (Figura 7).

O óxido de grafeno (GO) diferentemente do grafeno, são monocamadas oxidadas e esfoliadas do grafite que apresentam grupos funcionais contendo oxigênio, como: hidroxilas, epóxi e ácidos carboxílicos (46). Estruturalmente, o GO apresenta átomos de carbono hibridizados do tipo sp^2 e sp^3 , com conteúdo de carbono reduzido entre 40-60%, devido a presença dos grupos oxigenados (52). Uma das vantagens que o GO tem sobre o grafeno, é a sua hidroflicidade, podendo ser depositado em densidade controlável em uma grande variedade de substratos, permitindo assim, a preparação de filmes finos em substratos sólidos e flexíveis (67). Todavia, é estruturalmente defeituoso e isolante elétrico, suas propriedades mecânicas ficam abaixo daquelas obtidas para o grafeno puro (*pristine*

graphene).

Desde a sua descoberta, a busca na melhoria dos métodos de síntese do grafeno vem crescendo cada vez mais, propondo alternativas mais seguras e eficazes. Todavia, esfoliação do grafite em fase líquida pelo método de Hummers, inventado por Hummers e Offeman em 1958, é ainda a mais adequada para a produção de grafeno e seus derivados em escala laboratorial (68) (69) (70).

A síntese do óxido de grafeno (GO) realizada por meio do método de Hummers modificado consiste basicamente de 3(três) etapas, sendo elas: (i) intercalação, por meio da adição de ácido sulfúrico e nitrato de sódio; (ii) a oxidação, por meio da adição de permanganato de potássio, com agitação durante 7 dias; (iii) esfoliação, por meio de adições de soluções diluídas de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, e ciclos de lavagem e centrifugação (68) (10) (71).

Uma rota para melhorar suas propriedades é a redução química ou térmica do GO, que por sua vez, consistem basicamente na remoção dos grupos oxigenados, regenerando ligações do tipo sp^2 na rede; fornecendo uma estrutura intermediária, chamada de RGO (61) (62) (67). De acordo com Gómez-Navarro et al.(67), a redução química do GO é o método mais escalável industrialmente, contudo, sua produção resulta em baixos valores de superfície areal e condutividade eletrônica.

Em relação à redução térmica, feita em temperaturas acima de 100°C em função do tempo (72), esta mostra resultados próximos ao grafeno puro, devido a limitação intencional, ou não, de grupos funcionais residuais e/ou defeitos na rede. Pode ser visto na Figura 9, que o GO apresenta uma elevada hidrofiliabilidade (vista pela vibração dos grupos O-H, na região espectral de $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$), quando comparados ao grafeno e ao RGO (68). Os resultados mostram que quando reduzidos termicamente, o RGO reduz significativamente os grupos funcionais de oxigênio (visto por meio dos grupos carboxílicos, em 1735 cm^{-1}), assim como, aumenta a intensidade de ligações C=C, correspondente aos grupos aromáticos, quando comparados ao grafeno e ao GO (68). Sugerindo que o tratamento térmico é muito eficaz no processo de redução do óxido de grafeno (72).

Por exemplo, Alam, Sharma e Kumar(68) apontam que a estabilidade térmica do óxido de grafeno reduzido é termicamente (RGO - próximo de 600°C) maior quando comparada a do GO (430°C), devido a menor densidade de defeitos estruturais (grupos oxigenados) na rede do grafeno (Figura 10). Assim, a menor estabilidade térmica do GO é atribuída a maior densidade de grupos oxigenados (CO , COOH , CO_2 e H_2O) instáveis na cadeia.

Em linhas similares, Sengupta et al.(72) corroboram que a redução térmica do GO, em temperaturas variando entre 300 e 450°C , promovem uma diminuição de planos sp^2 (banda G no espectro Raman) do grafite devido a sua oxidação e esfoliação (Figura

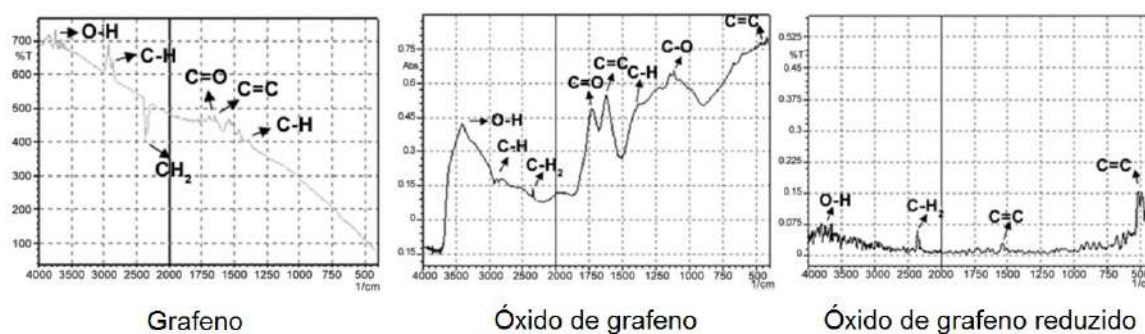


Figura 9 – Espectros de FTIR para o grafeno, óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO).

Adaptado de Alam, Sharma e Kumar(68).

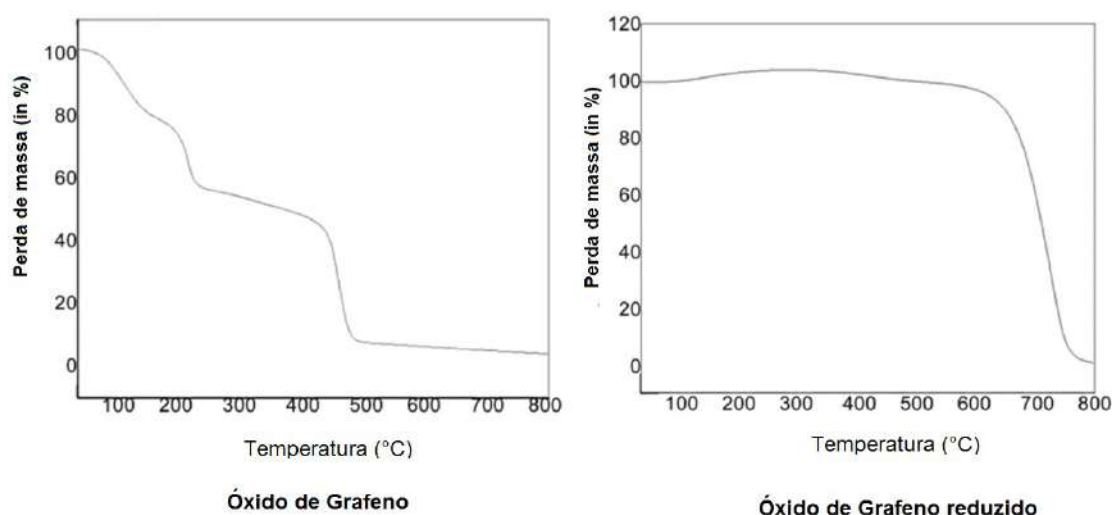


Figura 10 – Curvas de TGA para óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO).

Adaptado de Alam, Sharma e Kumar(68).

11 . Comparando o RGO em relação ao GO, os autores indicam que há uma mudança estrutural após o GO ser reduzido, visto pelo aumento de intensidade das bandas D e G dos materiais gráfiticos, indicando que o RGO apresenta menor conteúdo de defeitos estruturais em sua cadeia. A saber, a técnica Raman, é usada para obter informações estruturais dos materiais a base de carbono, tendo os principais picos característicos as bandas G e D. A banda G refere-se ao alongamento da ligação de todos os pares de átomos do tipo sp^2 nos anéis aromáticos e na cadeia. A banda D somente aparece na presença de defeitos na amostra, com ligações do tipo sp^3 , sendo comumente usada, como uma medida do grau de desordem na estrutura (68) (73) (74) (75).

De modo geral, o método de redução térmica apresenta uma alternativa mais simples, segura e econômica, em comparação com outras técnicas, causando ao GO uma significativa perda de peso (remoção de grupos oxigenados, -OH) e expansão de volume do

material após sua redução (72) (67).

Sendo assim, na seção seguinte será apresentado um estado da arte referente à incorporação de GO e RGO na matriz de policarbonato, verificando a resposta mecânica e dinâmica de compostos formulados com estes materiais, para posterior comparação com aqueles produzidos nesta pesquisa. Também será abordado os principais mecanismos de interação nanocargas - matriz, e as suas possíveis consequências em relação ao desempenho final do material.

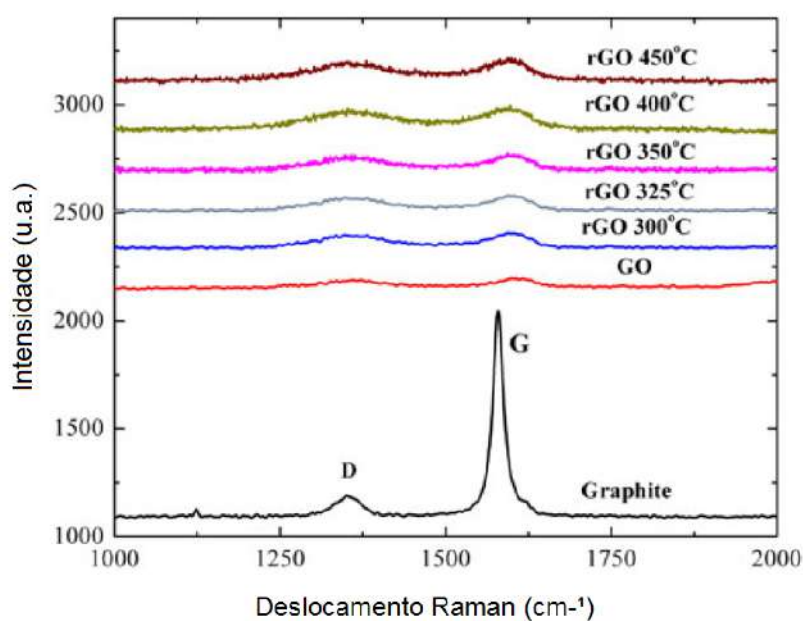


Figura 11 – Espectros Raman para do grafite, GO e o RGO obtido por redução térmica, variando temperaturas entre 300 e 450°C.

Adaptado de Sengupta et al.(72).

2.3 Nanocompósitos com grafeno e seus derivados (GO e RGO) incorporados na matriz de policarbonato

Como anteriormente visto, para nanocompósitos com grafeno e seus derivados, GO e RGO, a dispersão das nanocargas na matriz será um fator importante para o aprimoramento das propriedades finais do composto. De acordo com Shen et al.(14) a boa dispersão do grafeno na matriz e a sua interação interfacial, são questões que necessitam atenção durante o projeto do material, pois garantem melhor transferência de tensão da matriz para o reforço.

No caso de nanocompósitos formulados com grafenos incorporados na matriz de

policarbonato por meio da mistura por fusão, alguns estudos (5) (14) (16) (53) (76) (77) (78) (79) (80) (81) (82) apontam que dois mecanismos de interação interfacial entre PC e grafenos podem ocorrer. O primeiro seria a transesterificação entre os grupos carbonatos presentes na cadeia principal do PC com grupos carboxilas ligados a superfície do grafeno esfoliado, GO ou RGO. O segundo, seria a interação por forças do tipo empilhamento $\pi-\pi$ entre as regiões sp^2 presentes nos anéis aromáticos de ambos materiais.

Shen et al.(14) aponta que a transesterificação entre os grupos carbonatos do PC e grupos carboxilas do óxido de grafeno (GO) ou do RGO, promovida durante a mistura por fusão, pode melhorar a interação interfacial nanocarga-matriz. Os pesquisadores supracitados observaram a transesterificação entre RGO e PC por meio da técnica de FTIR, na qual, a vibração e alongamento da carbonila C=O originária do policarbonato variou para comprimento de ondas menores, de $1776,3\text{ cm}^{-1}$ para $1769,5\text{ cm}^{-1}$, após a incorporação do RGO. Sugerindo a conversão do grupo carbonato do PC em dois núcleos aromáticos (Ar-O-CO-O-Ar). Na Figura 12 é mostrado este mecanismo de transesterificação e acoplamento do PC nas folhas de óxido de grafeno reduzido, proposto por Shen et al.(14).

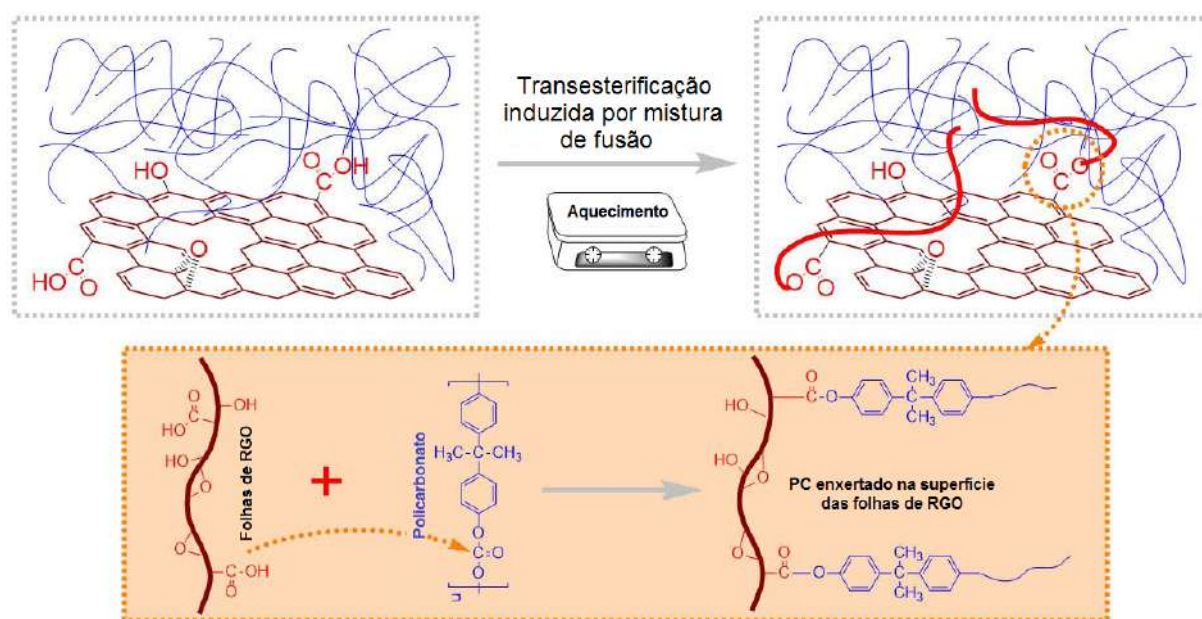


Figura 12 – Diagramas esquemáticos da transesterificação entre os grupos carbonato presentes na cadeia do PC e o grupos carboxila das folhas de RGO em alta temperatura durante a mistura de fusão.

Reproduzido com a permissão de Shen et al.(14).

Em relação ao conceito de empilhamento $\pi-\pi$, este é usado para descrever as interações não-covalentes envolvidas no empilhamento de moléculas aromáticas (78) (81) (82). Segundo Johnson, Dobson e Coleman(78) no caso do grafeno e do RGO, sua natureza pode ser atribuída a uma combinação de interações dispersivas e eletrostáticas, promovidas pela funcionalização na rede aromática com átomos de carbonos sp^2 . Já para o GO, a

quantidade de grupos funcionais (grupos epóxi, carboxilas e hidroxilas) presentes em sua estrutura interrompem a rede sp^2 e suas interações $\pi-\pi$, sendo mais propício ocorrer funcionalizações covalentes por diferentes reações químicas, como a transesterificação. No caso de uma mistura por fusão ou de cisalhamento, Shen et al.(14) afirmam que as cadeias do policarbonato podem se aproximar das folhas de RGO sob fortes forças de cisalhamento, fazendo com que os anéis fenil do PC e os orbitais π do RGO alcancem uma distância orbital específica para que o empilhamento $\pi-\pi$ ocorra (Figura 13). Em confluência, Chen et al.(76) apontam que o aumento da temperatura facilita a difusão de cadeias do PC ativadas para a superfície GO, formando empilhamento $\pi-\pi$ com as folhas de GO, porém, a presença de um fluxo de fusão pode promover significativamente a ligação covalente química entre as cadeias de PC e nanofolhas de RGO via reações de transesterificação.

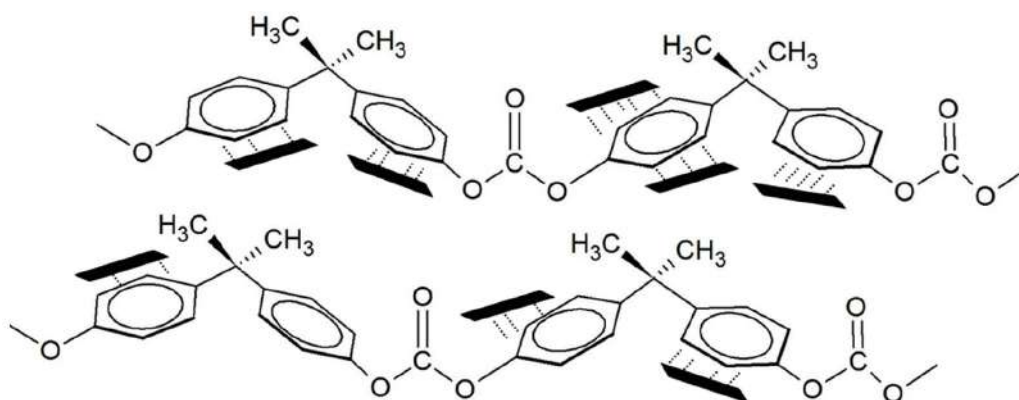


Figura 13 – Interações do tipo Van der Waals (empilhamento $\pi-\pi$) com a matriz de policarbonato.

Reproduzido com a permissão de Oliveira(83).

De acordo com a literatura estudada, ambos mecanismo de transesterificação e empilhamento $\pi-\pi$ promoverão melhorias na interação interfacial entre o grafeno e o policarbonato, e conseqüentemente, suas propriedades poderão ser aprimoradas (77) (80) (81). Por exemplo, Lago et al.(16) observaram que 1 % de grafeno pristine incorporados na matriz de policarbonato promove melhor resposta mecânica, com valores de até 26% maior comparados ao policarbonato puro.

Morales-Zamudio et al.(5) reportaram um aumento na estabilidade térmica e na temperatura de combustão de nanocompósitos fabricados com GO incorporados na matriz de PC. Os autores observaram um aumento na resistência ao impacto (28%) e no alongamento na ruptura (291%) para os nanomateriais formulados com 0,25 % em peso de GO incorporado na matriz. Esta melhora foi atribuída a interação entre grupos carboxilas e hidroxilas do GO com os grupos C=O da cadeia do policarbonato. Em relação ao aumento expressivo do alongamento a ruptura, Morales-Zamudio et al.(5) sugerem que a morfologia das folhas de GO, enrugadas e empilhadas na matriz de PC, se desdobram na direção da força trativa aplicada, ao invés de se esticarem no plano sob uma tensão de tração

aplicada (Figura 14), reduzindo o módulo de elasticidade do composto; corroborando com o proposto por Gong(29).

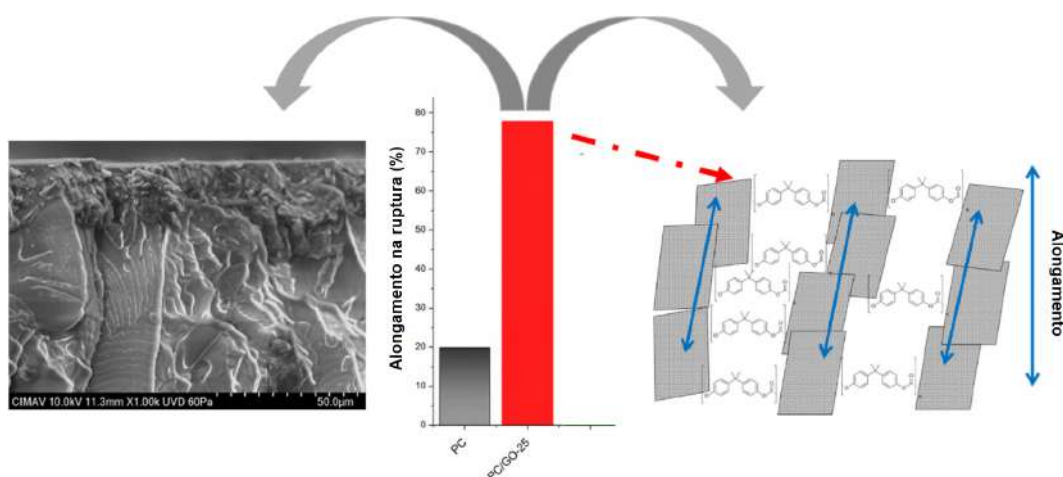


Figura 14 – Esquema do alongamento a ruptura do nanocompósito PC/GO-0,25, mostrando a micrografia da fratura sob tração, o percentual de alongamento e a possível estrutura com o enxerto entre as carboxilas presentes no GO e no PC.

Reproduzido com a permissão de Morales-Zamudio et al.(5).

Su et al.(79), Malek-Mohammadi, Majzoobi e Payandehpeyman(20) também reportaram melhoras no desempenho mecânico de nanocompósitos com diferentes percentuais (variando entre 0,3 e 1%) em peso de óxido de grafeno (GO) na matriz de PC. Su et al.(79) sugerem que o aumento de 49% na resistência a tração e 47% no módulo de elasticidade dos nanocompósitos, é atribuída a uma dispersão homogênea das folhas de GO na matriz de PC, somadas a um conteúdo de flakes de GO grafitizados na matriz de PC. Em linhas similares, Malek-Mohammadi, Majzoobi e Payandehpeyman(20) reportaram aumento nas propriedades de módulo elástico, limite de escoamento a compressão e a tração de 13,57%, 5,76% e 8,44%, respectivamente, para nanocompósitos com 0,6% de GO incorporados na matriz.

Quando a matriz de PC é reforçada com óxido de grafeno reduzido termicamente, Shen et al.(14) apontam que a mistura por fusão não promoveu aprimoramento significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos, relacionando essa resposta às interações não-covalentes $\pi-\pi$ ocorridas entre o PC e RGO no processo de mistura por fusão. Os autores observaram um aumento de 6,5% e 6,8% na resistência a tração e no módulo de elasticidade respectivamente, comparados ao PC puro.

De modo geral, observa-se que a resposta mecânica é aprimorada para nanocompósitos formulados com grafeno (G), óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO) incorporados na matriz de polycarbonato virgem. A rota por mistura fusão pode promover interações químicas, como a transesterificação, e físicas como o empilhamento $\pi-\pi$ entre a matriz

polimérica e as nanocargas. O desempenho mecânico dos materiais com GO incorporados na matriz tiveram melhores respostas comparados aqueles formulados com RGO, devido à ocorrência de interações de enxerto de grupos carboxilas presentes nas folhas de GO com a cadeia do PC.

2.4 Comportamento dinâmico de nanocompósitos

Processos dinâmicos são aqueles que sujeitos a cargas aplicadas em um determinado meio, ocorrem rapidamente. A resposta do material ou meio que recebe essa carga está diretamente relacionada a taxa (velocidade) de deformação no material. Quando essa taxa é baixa (abaixo de 10^{-2} s^{-1}) o processo ocorre em equilíbrio estático, ou quase-estático, com a soma de forças ($\Sigma F=0$ e $\Sigma m = 0$) próxima de zero. Por outro lado, se essa taxa de deformação for elevada (com valores iguais ou acima de 10^2 s^{-1}), a tensão aplicada no meio viaja através de ondas de tensão com velocidades específicas (sejam elas elásticas, plásticas ou de choque), atribuindo ao processo uma alta taxa de deformação (84).

Segundo Meyers(84) as ondas elásticas que se propagam no meio durante o evento dinâmico são perturbações que não acarretam efeitos permanentes no material. Por exemplo, em uma barra cilíndrica e isotópica quatro tipos de ondas elásticas podem ocorrer, sendo elas: as superficiais de Rayleigh, as interfaciais de Stoneley, as longitudinais (dilatacionais) e as transversais (cisalhantes). No caso, das ondas longitudinais e transversais, a velocidade de propagação destas é calculada por meio da Equação 2.1 (11) (84). Onde: V_x é a velocidade da onda elástica no meio, seja esta, longitudinal (V_L) ou transversal (V_T); M é o módulo de elasticidade (E) ou de cisalhamento (G), respectivamente para ondas longitudinais e transversais e, ρ é a densidade do meio.

$$V_x = \sqrt{\frac{M}{\rho}} \quad (2.1)$$

Quando a onda encontra uma interface ou contorno em um meio, ela produz dois tipos de ondas, aquelas que são refletidas e as que são transmitidas. Esses efeitos ocorrem quando a onda durante a sua propagação encontra um meio com diferente impedância sônica (I), conhecida a partir do produto da densidade do meio pela velocidade da onda (C_0) neste ($I = \rho \cdot C_0$).

Considerando uma barra cilíndrica com dois meios e impedância diferentes (Figura 15), onde o meio A tem impedância maior que o B, a tensão aplicada (calculada por meio da equação de conservação do momento em um comprimento d_x ($\Sigma F = (d \cdot (m \cdot V)/dt)$), será igual ao produto da impedância no meio pela velocidade da partícula neste (U_p), ou seja, $\sigma = \rho \cdot C \cdot U_p$. A velocidade de partícula neste caso, refletirá e refratará como ondas compressivas, ou seja, na mesma direção de propagação da onda no meio (11) (85). Caso

na interface destes meios, as tensões estejam em equilíbrio (tensões incidentes, refletidas e transmitidas), as seguintes relações podem ser escritas (Equações 2.2 e 2.9) .

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_I} = \frac{2 \cdot \rho_B \cdot C_B}{\rho_B \cdot C_B + \rho_A \cdot C_A} \quad (2.2)$$

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_I} = \frac{\rho_B \cdot C_B - \rho_A \cdot C_A}{\rho_B \cdot C_B + \rho_A \cdot C_A} \quad (2.3)$$

Em que, σ_I , σ_R , σ_T , são respectivamente, as tensões ou amplitudes das ondas incidentes, refletidas e transmitidas; $\rho_A \cdot C_A$ e $\rho_B \cdot C_B$ são as impedâncias de cada meio. Por meio deste exemplo, observa-se que quando $\rho_B \cdot C_B > \rho_A \cdot C_A$, um pulso de mesmo sinal que o incidente será refletido. O contrário, $\rho_B \cdot C_B < \rho_A \cdot C_A$ um pulso de sinal oposto ao incidente é refletido (11) (84).

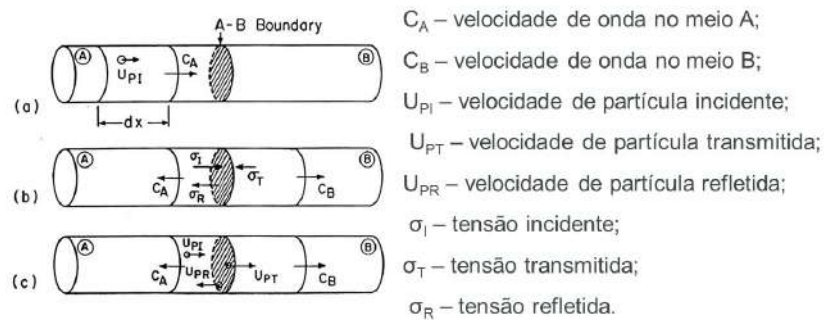


Figura 15 – Representação esquemática de uma onda compressiva longitudinal viajando através de um cilindro constituído de dois diferentes materiais

Reproduzido com a permissão de Meyers(84).

Segundo Meyers(84) duas condições limites podem ser consideradas, Figura 16. A primeira é aquela em que uma onda incidente encontra uma superfície livre, onde $\rho_B \cdot C_B = 0$ e módulo igual a zero ($E=0$), a tensão refletida tem mesma amplitude que a incidente, porém de sinal contrário; nesse caso, uma onda compressiva reflete como uma onda trativa e vice-versa, o sinal da tensão muda, enquanto o da partícula (U_p) não. A segunda é aquela onde a onda incidente encontra uma superfície ou contorno rígido, $E = \infty$, onde a tensão refletida tem o dobro da amplitude mantendo o mesmo sinal; nesse caso, quando a onda interage com um contorno rígido o sinal da tensão é mantido e a direção da propagação de onda da partícula é invertida.

Um dos meios para avaliar o comportamento dinâmico dos materiais, principalmente os poliméricos, é fazendo o uso de uma barra de pressão Hopkinson que permite obter taxas de deformação entre 10^2 e 10^4 s^{-1} , sob condições de deformação uniforme (11). A compreensão dos conceitos sobre reflexão e transmissão das ondas elásticas em uma barra cilíndrica impactada por um projétil cilíndrico de mesmo diâmetro ao da barra se faz

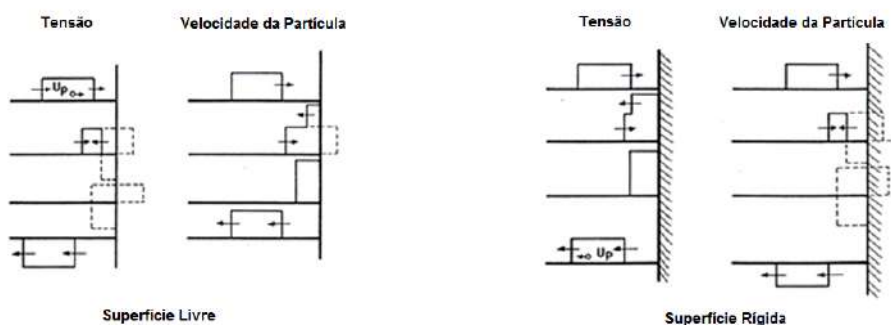


Figura 16 – Comportamento da tensão e da velocidade de partícula de uma onda durante sua reflexão em uma superfície livre e uma rígida.

Reproduzido com a permissão de Meyers(84).

necessário, principalmente, quando se emprega uma barra de pressão Hopkinson. A Figura 17 apresenta uma esquematização deste processo.

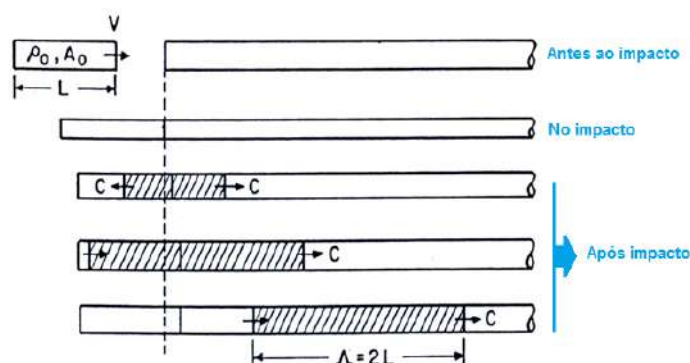


Figura 17 – Propagação da onda elástica em diferentes momentos em uma barra cilíndrica após impacto de um projétil cilíndrico de mesmo diâmetro.

Reproduzido com a permissão de Meyers(84).

Quando um projétil cilíndrico de comprimento L impacta uma barra cilíndrica, um pulso retangular de comprimento $2L$ viaja nesta barra, se ambos são de mesmo material. O impacto produz ondas compressivas em ambos os materiais com velocidade de propagação C_0 na direção do alvo e do projétil. E quando a onda atinge a extremidade do projétil, ela reflete produzindo um pulso compressivo de comprimento $\lambda = 2L$ (84). A velocidade da partícula pode ser calculada pela equação de momento (Equação 2.4) durante o evento ([momento antes do impacto]=[momento após o impacto]), ou seja:

$$\rho_0 \cdot A_0 \cdot L \cdot V = \rho_0 \cdot A_0 \cdot 2L \cdot U_p \tag{2.4}$$

Assim, a velocidade de partícula (Equação 2.6) é dada por:

$$U_p = \frac{V}{2} \quad (2.5)$$

Como visto anteriormente, em uma barra de seção constante a $\sigma = \rho \cdot C \cdot U_p$, pode-se reescrever a equação, substituindo U_p , para:

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot C \cdot V \quad (2.6)$$

De acordo com Meyers(84) Naik e Perla(85), a barra Hopkinson (BPH) foi originalmente desenvolvida para ensaios em metais, todavia, com algumas modificações, pode ser empregada no estudo de polímeros e nanocompósitos. A saber, barra de pressão Hopkinson partida de Kolsky (Figura 18) sob carregamento compressivo é mais usual, devido a praticidade na preparação das amostras e aos efeitos de inércia, comparados a outros tipos de carregamento (11) (86). Essa barra consiste em um canhão de gás impulsor do projétil ou impactador, uma barra incidente, uma barra transmissora, e um sistema para aquisição dos dados.

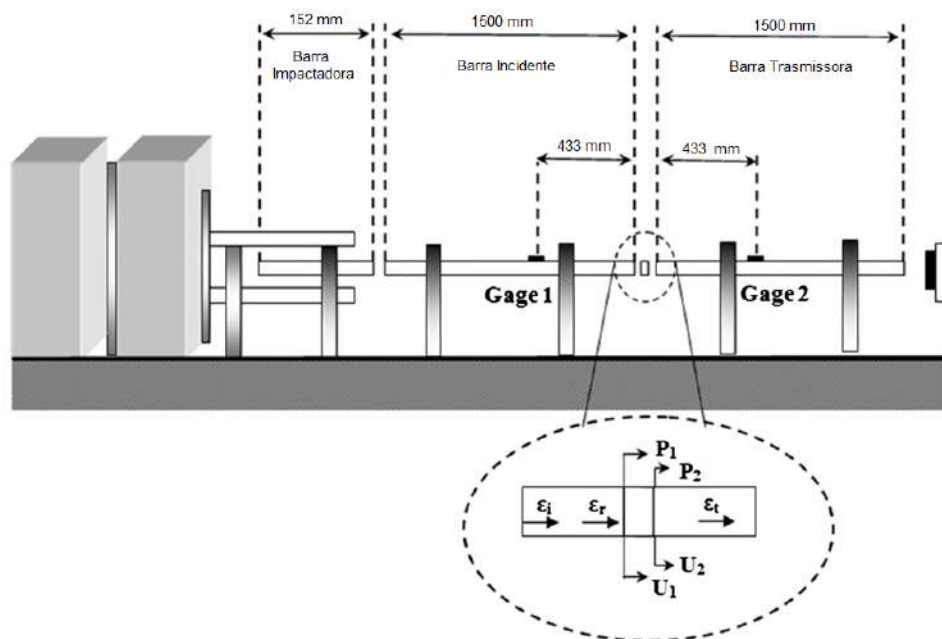


Figura 18 – Representação esquemática do sistema de pressão barra Hopkinson.

Reproduzido com a permissão de Omar, Akil e Ahmad(86).

De modo geral, o projétil com ponta planar ao interagir com a superfície plana da barra incidente gera uma onda elástica compressiva que se propaga ao longo da barra até a amostra, produzindo uma onda refletida na barra incidente e uma onda transmitida na barra transmissora. A onda elástica compressiva produzirá na amostra uma deformação

plástica, caso a amplitude produzida pelo impactador durante o impacto seja suficiente para deformá-la (11).

As medidas de deformação da amostra durante o ensaio são realizadas indiretamente, sendo determinadas com o auxílio de strain-gages (medidores de deformação) capazes de quantificar as deformações ocorridas nas barras incidente e transmissora. Além da deformação da amostra (ϵ), a tensão (σ) e a taxa de deformação ($\frac{\partial \epsilon}{\partial t}$) podem ser previstas fazendo o uso dos strain-gages colados nas barras. É importante enfatizar que a taxa de deformação precisa ser constante para a realização do ensaio, e validação dos resultados. Considerando uma determinada amostra em que sua impedância é menor que a da barra, $\rho \cdot C \cdot A < \rho_0 \cdot C_0 \cdot A_0$, a taxa de deformação (Equação 2.7), a tensão (EQ. 2.8) e a deformação (EQ. 2.9) da amostra podem ser previstas a partir da equação da onda elástica para uma barra de seção constante ($\sigma = \rho \cdot C \cdot U_p$) (87).

$$\dot{\epsilon}(t) = \frac{-2 \cdot C_0}{L} \cdot \epsilon_R \quad (2.7)$$

$$\sigma(t) = E_0 \cdot \left(\frac{A_0}{A}\right) \cdot \epsilon_t(t) \quad (2.8)$$

$$\epsilon(t) = \frac{-2 \cdot C_0}{L} \cdot \int_0^t \cdot \epsilon_R \cdot dt \quad (2.9)$$

Em que: \mathbf{t} é o tempo, \mathbf{C}_0 a velocidade da onda elástica nas barras, \mathbf{L} e \mathbf{A}_0 é o comprimento e área inicial da seção transversal da amostra, \mathbf{A} é a área atual da seção transversal das barras, \mathbf{E}_0 é o módulo de elasticidade das barras e $\epsilon_R(\mathbf{t})$ e $\epsilon_T(\mathbf{t})$ são as deformações geradas na barra pelas ondas refletidas e transmitidas, respectivamente.

Alguns estudos tem empregado a barra de pressão Hopkinson (BPH) para avaliar a resposta dinâmica de materiais poliméricos e nanocompósitos, observando principalmente a influência das altas taxas de deformação sobre o limite de escoamento (σ_y) destes materiais (9) (11) (86) (88) (89), (90) (91) (92).

No caso do policarbonato, Yin e Wang(89) apontam que quanto maior for a taxa de deformação aplicada ao policarbonato, maiores serão seus módulos de elasticidade e tensão de escoamento (92). Em linhas similares, Weber(11) e Mulliken e Boyce(90) afirmam que este aumento da σ_y é uma propriedade do policarbonato e está diretamente relacionado com a movimentação das relaxações γ em temperatura ambiente, quando este é condicionado a altas taxas de deformação. O desempenho do PC em diferentes taxas de deformação pode ser observada na Figura 19.

Em relação a resposta dinâmica com o uso da BPH de nanocompósitos formulados com policarbonato e nanomateriais gráfiticos como: o grafeno, o GO, RGO, ou nanotubos de carbono; pouco se é relatado na literatura. Recentemente, Majzoobi, Malek-Mohammadi

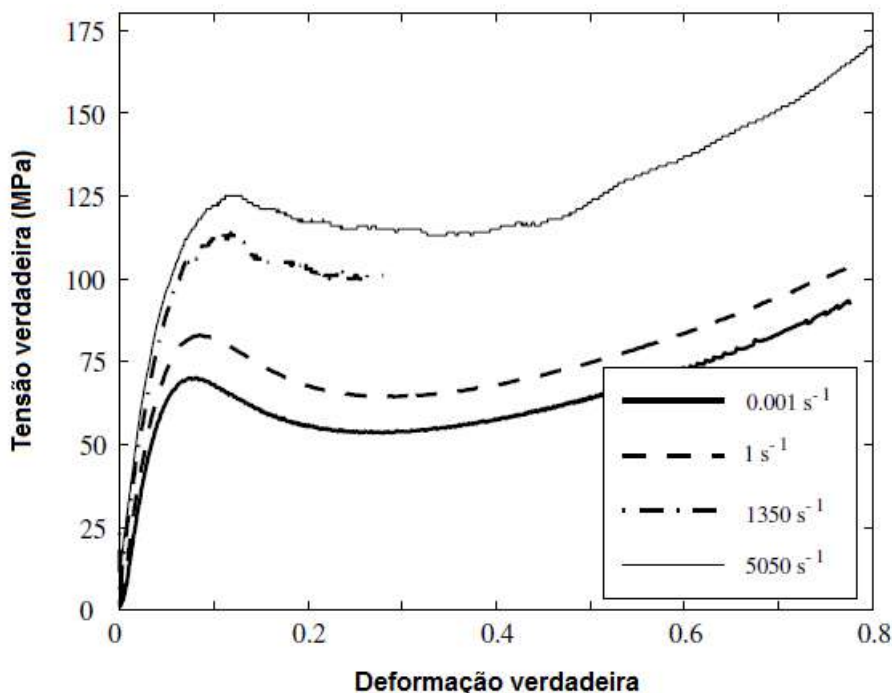


Figura 19 – Curvas representativas para a tensão e deformação verdadeira do comportamento do polícarbonato em diferentes taxas de deformação

Reproduzido com a permissão de Mulliken e Boyce(90).

e Payandehpeyman(9) reportaram o desempenho dinâmico de nanocompósitos produzidos com GO incorporados na matriz de PC, em 5 taxas de deformação diferentes: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 1800 e 2300 s^{-1} . Análogo à resposta do PC, os valores de módulo de elasticidade e tensão de escoamento são sensíveis à taxa de deformação. A medida que a taxa de deformação aumenta, a σ_y é aumentada. Os pesquisadores (9) sugerem este aumento está atrelado a redução da mobilidade das cadeias do polícarbonato.

Em linhas similares, Al-Lafi, Jin e Song(88) investigaram os efeitos de baixas e altas taxas de deformação para um nanocompósito de PC reforçado com nanotubos de carbono de parede múltipla (MWCNT). Os autores observaram que o PC e os nanocompósitos com 0,1, 0,3 e 1% em peso de MWCNT, em altas taxas de deformação (3100, 3400, 3800 e 4000 s^{-1}), também mostraram sensibilidade à taxa de deformação (3100 s^{-1}), aumentando a sua tensão de escoamento ($\sim 25\%$) e a sua capacidade de absorção de energia ao impacto ($\sim 15\%$). Na Figura são mostradas as curvas de tensão-deformação dinâmica para o PC e nanocompósitos PC/MWCNT, corroborando com os valores encontrados por Majzoobi, Malek-Mohammadi e Payandehpeyman(9).

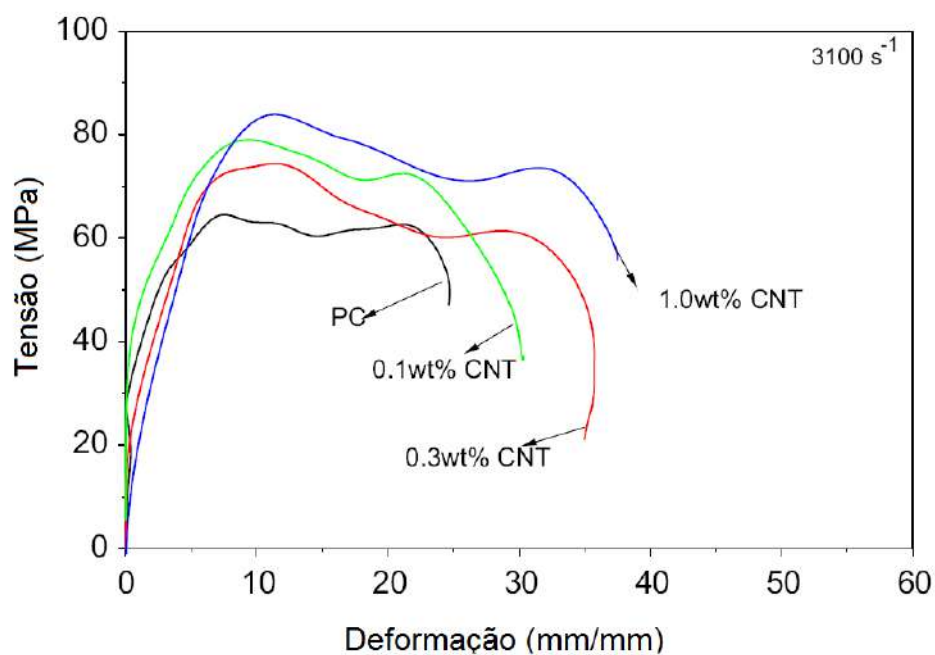


Figura 20 – Curvas de tensão e deformação obtidas por BPH para o polycarbonato e nanocompósitos PC/MNCNT sujeitos a taxa de deformação de 3100 s⁻¹.

Reproduzido com a permissão de Al-Lafi, Jin e Song(88).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi delineada em 5 (cinco) etapas. Na primeira, realizou-se um estudo por meio de caracterizações físico-químicas no resíduo de polycarbonato industrial e após processamento via termoformagem para avaliar se o processo de reciclagem primária afetou as propriedades do polímero. O polycarbonato reciclado foi considerado para fim de comparação com os nanocompósitos produzidos, como grupo controle. A segunda etapa foi destinada a síntese do óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummers modificado, seguida da sua redução térmica, aqui chamada de RGO. Caracterizações físico-químicas por meio das técnicas de TGA, DSC, Raman, AFM, DRX e MEV, foram realizadas antes e após redução térmica do GO, para verificar se a redução foi efetiva. A terceira etapa dedicou-se na produção dos nanocompósitos de rejeito de polycarbonato (PC) reforçados com diferentes concentrações em peso de GO e sua redução (RGO). Na quarta etapa realizaram-se as caracterizações físico-químicas dos nanocompósitos. A quinta e última etapa, foi destinada à realização dos ensaios mecânicos e dinâmicos dos nanocompósitos e, por conseguinte, as análises dos resultados foram comparadas com o polycarbonato de estudo (grupo controle) e literatura existente.

3.1 Materiais

Neste tópico, foram relacionados os materiais componentes da formulação do nanocompósito estudado: o polycarbonato, o óxido de grafeno (GO) e sua redução térmica (RGO).

3.1.1 Polycarbonato

O polycarbonato (PC) utilizado para o desenvolvimento desta pesquisa foi fornecido pela empresa WS de Campo Grande Moldes e Peças Plásticas – WS Moldes, localizada em Campo Grande, Rio de Janeiro. O polycarbonato doado, em forma de grânulos, da marca MaKrolon® é oriundo de resíduos industriais após processamento de injeção. De modo geral, em forma de chapa, este polycarbonato apresenta excelente resistência à abrasão, ótima flexibilidade, excelente resistência aos raios UV, alta transparência (86%) e resistência ao impacto. Sua principal aplicação é em blindagens de veículos, reforçando o uso do mesmo neste estudo. No Quadro 2 estão apresentadas as propriedades do polímero, conforme datasheet¹ fornecido pela WS Moldes, e não de responsabilidade da mesma.

¹ Datasheet: Polycarbonato Makrolon. POLYBRASIL – Comércio, Importação e Exportação LTDA. Disponível em: <https://www.polybrasil.com.br/wp-content/uploads/2018/08/datasheet-polycarbonato-makrolon-AL.pdf>. Acesso em 09 de out. de 2019

Quadro 2 – Datasheet do Policarbonato MaKrolon®.

Propriedades	Normas	Unid.	Valores
Densidade	ASTM D 792	–	1,20
Índice de refração	ASTM D 542	–	1,59
Absorção de água, 24 horas	ASTM D 570	%	0,15
Coefficiente de Poisson	ASTM E 132	–	0,38
Resistência à Tração, Ruptura	ASTM D 638	MPa	65,50
Limite de escoamento à Tração,	ASTM D 638	MPa	62,05
Módulo de elasticidade à Tração	ASTM D 638	GPa	2,34
Deformação à Tração	ASTM D 638	%	110
Resistência à Flexão	ASTM D 790	MPa	93,08
Módulo de elasticidade à Flexão	ASTM D 790	GPa	2,38
Resistência à Compressão	ASTM D 695	MPa	86,18
Módulo de elasticidade à Compressão	ASTM D 695	GPa	2,38
Impacto Izod, c/entalhe	ASTM D 256	ft.lbs/in	18
Impacto Izod, s/entalhe	ASTM D 256	ft.lbs/in	60 (sem falha)
Cisalhamento, Ruptura	ASTM D 732	MPa	68,95
Cisalhamento, Limite de escoamento	ASTM D 732	MPa	41,37
Módulo de Cisalhamento	ASTM D 732	MPa	0,79
Dureza Rockwell	ASTM D 785	–	M70 / R118

Fonte: Datasheet¹.

A saber, os resíduos de policarbonato foram lavados em água corrente, seguido de uma lavagem com sabão neutro. Esta lavagem foi realizada por mais 3 (três) vezes. A secagem deste rejeito foi realizada em uma estufa de esterilização a 80°C durante 24 horas. A reciclagem primária do policarbonato foi realizada em uma prensa hidráulica de aquecimento máximo de 300°C, da marca Solab, modelo SL-11, localizada no Laboratório de ensaios de envelhecimento ambientais em polímeros – IME/RJ. Os parâmetros estabelecidos para a termomoldagem dos resíduos de policarbonato serão apresentados na seção 3.2.3.

3.1.2 Óxido de Grafeno (GO) e sua redução (RGO)

A síntese do óxido de grafeno (GO) foi feita por meio do método de Hummers modificado (71), consistindo-se basicamente nas seguintes etapas: intercalação, oxidação e esfoliação do grafite em flocos. Na Figura 21 é mostrada uma esquematização do procedimento da síntese do GO e sua posterior redução térmica.

Primeiramente, 10 g de grafite Sigma-Aldrich 332461 foi adicionado a um balão de fundo redondo de 2 L, seguido da adição lenta de 7,6 g de nitrato de sódio (NaNO₃) e 348,7 ml de ácido sulfúrico (H₂SO₄), iniciando a etapa de intercalação. Essa mistura foi mantida sob agitação magnética durante 2 h, até apresentar uma coloração marrom-escuro.

A oxidação do grafite foi iniciada após a intercalação. De forma fracionada, foi feita a adição de 49,5 g de permanganato de potássio (KMnO₄), dividida em 12 partes iguais a

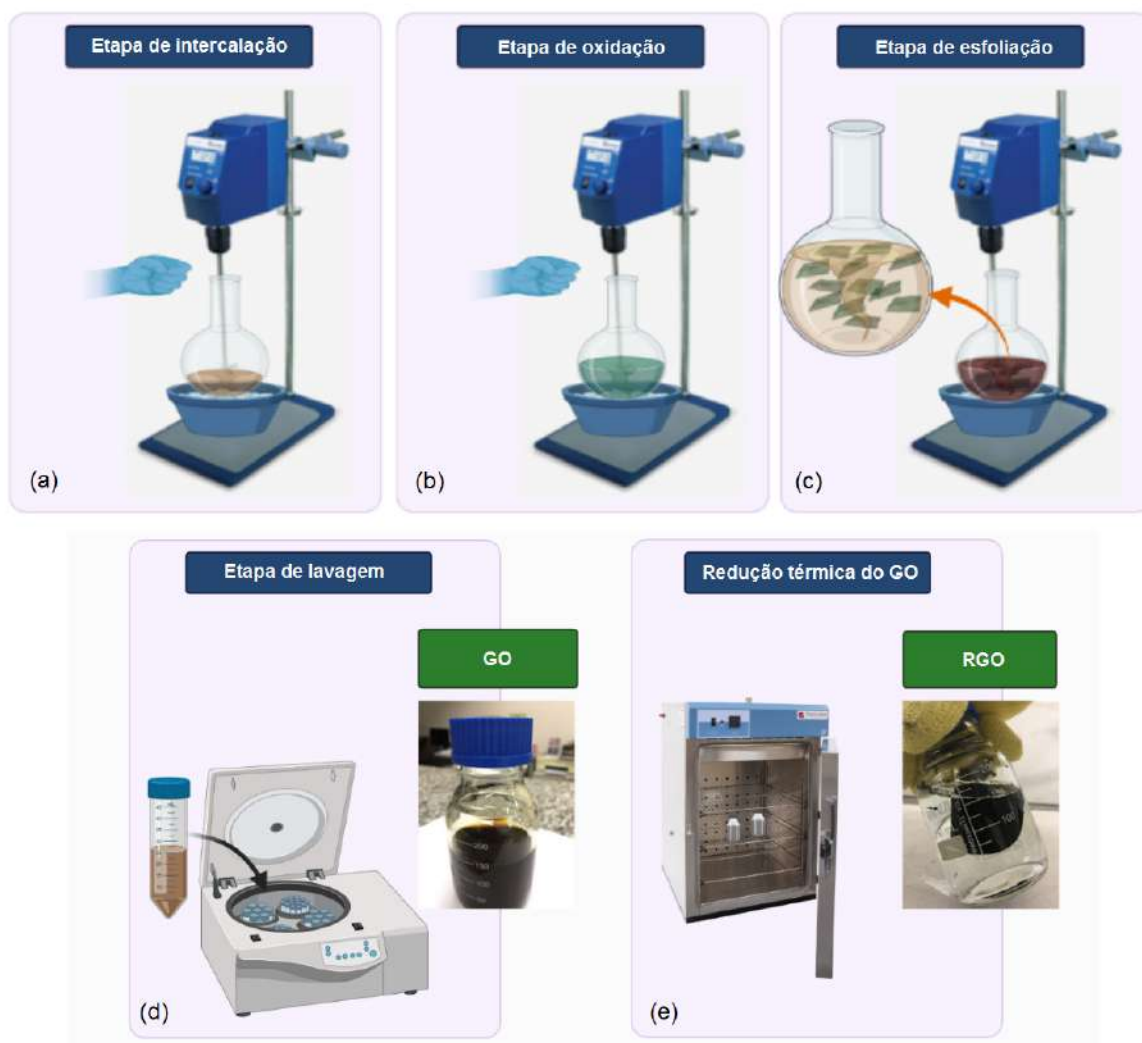


Figura 21 – Representação esquemática da síntese do Óxido de Grafeno (GO) e do Óxido de Grafeno Reduzido (RGO).

cada 10 min, aproximadamente por 2 horas. Por ser uma reação altamente exotérmica, o sistema de agitação magnética foi mantido em um banho de gelo. Após 24 horas a mistura apresentou uma alta viscosidade e foi mantida para maior grau de oxidação, por um período de 7 dias.

Após a oxidação, deu-se início a etapa de esfoliação. Nesta, foram adicionados através de gotejamento e, sob agitação magnética, uma solução de ácido sulfúrico a 5% (63,7 ml de H_2SO_4 e 1146,3 ml de água deionizada), utilizando funil tipo pera, por cerca de 1 hora. A mistura foi mais uma vez resfriada com gelo, sob a agitação durante 3 horas. Devido ao caráter ácido da solução, esta foi neutralizada com o gotejamento de 33 g da solução de H_2O_2 a 30 volumes, por cerca de 2 horas.

Por conseguinte, foi iniciada a etapa de lavagem da solução, para a qual, foi adicionada uma solução de H_2SO_4 a 3% e H_2O_2 a 0,5% (31,6 ml de H_2SO_4 , 16,6 ml de

H₂O₂ e 951,8 ml de água deionizada). Essa mistura foi mantida por um período de 16 horas.

Para a remoção dos reagentes excedentes e concretização da esfoliação, (separando as camadas de óxido de grafite e conseqüentemente, produzindo o GO) a lavagem da solução foi feita em uma centrífuga Hettich Centrifugen rotina 420R, a 9500 rpm, com 4 tubos de 100 ml, pertencente ao Laboratório de Tecnologia de Pós do Instituto Nacional de Tecnologia – INT, Rio de Janeiro.

Foram feitas 11 centrifugações a 9500 rpm, com desaceleração programada, por períodos crescentes de 15 min até 40 min. Essas centrifugações foram realizadas com adição das soluções de H₂SO₄ a 3% e H₂O₂ a 0,5%, sempre descartando o sobrenadante. Para obter um material sem contaminantes, foram realizadas mais 3 lavagens com água deionizada na centrífuga, a 9500 rpm, por 1 h e 30 min. cada.

A solução de óxido de grafeno (GO) produzida apresentou um caráter ácido, com pH 3, e estável. Para eliminar as possíveis partículas de grafite não oxidado na solução, uma filtragem a vácuo (fazendo uso de um funil de Buchner, Kitassato, bomba de vácuo e tela polimérica de silk-screen (GG PET plus 100T, Global)) foi realizada para a finalização da síntese. A concentração da solução obtida foi de 3,7 mg.ml⁻¹.

A redução do óxido de grafeno (RGO) foi realizada termicamente em uma estufa de secagem e esterilização da marca Solab SI-100, com temperatura máxima de 200°C, localizada no Laboratório de Ensaios Ambientais em Polímeros- IME/RJ. A redução do GO foi feita em atmosfera ambiente, a uma temperatura fixa de 110°C e por um período de 48 h. O hidrogel formado após redução do GO, pode ser observado na Figura 21.

3.2 Processamento dos nanocompósitos

Baseado no processamento em larga escala proposto por Muñoz et al.(30), os nanocompósitos PC/GO e PC/RGO em diferentes concentrações, 0,1 e 0,3% em peso de GO e RGO na matriz de policarbonato, foram preparados por meio de uma adaptação do método de deposição sólido-sólido (*solid-solid deposition*, SSD). De modo geral, as sínteses dos nanocompósitos de acordo com suas formulações, consistiram da pré-mistura e dispersão das nanopartículas de GO e RGO na matriz de policarbonato, seguida pelo processamento das pré-misturas PC/GO e PC/RGO em uma extrusora dupla rosca. Posteriormente, foi feita a termomoldagem dos masterbatch formulados após extrusão em uma prensa térmica. A Figura 22 mostra uma esquematização dos processamentos adotados para os nanocompósitos, PC/GO e PC/RGO.

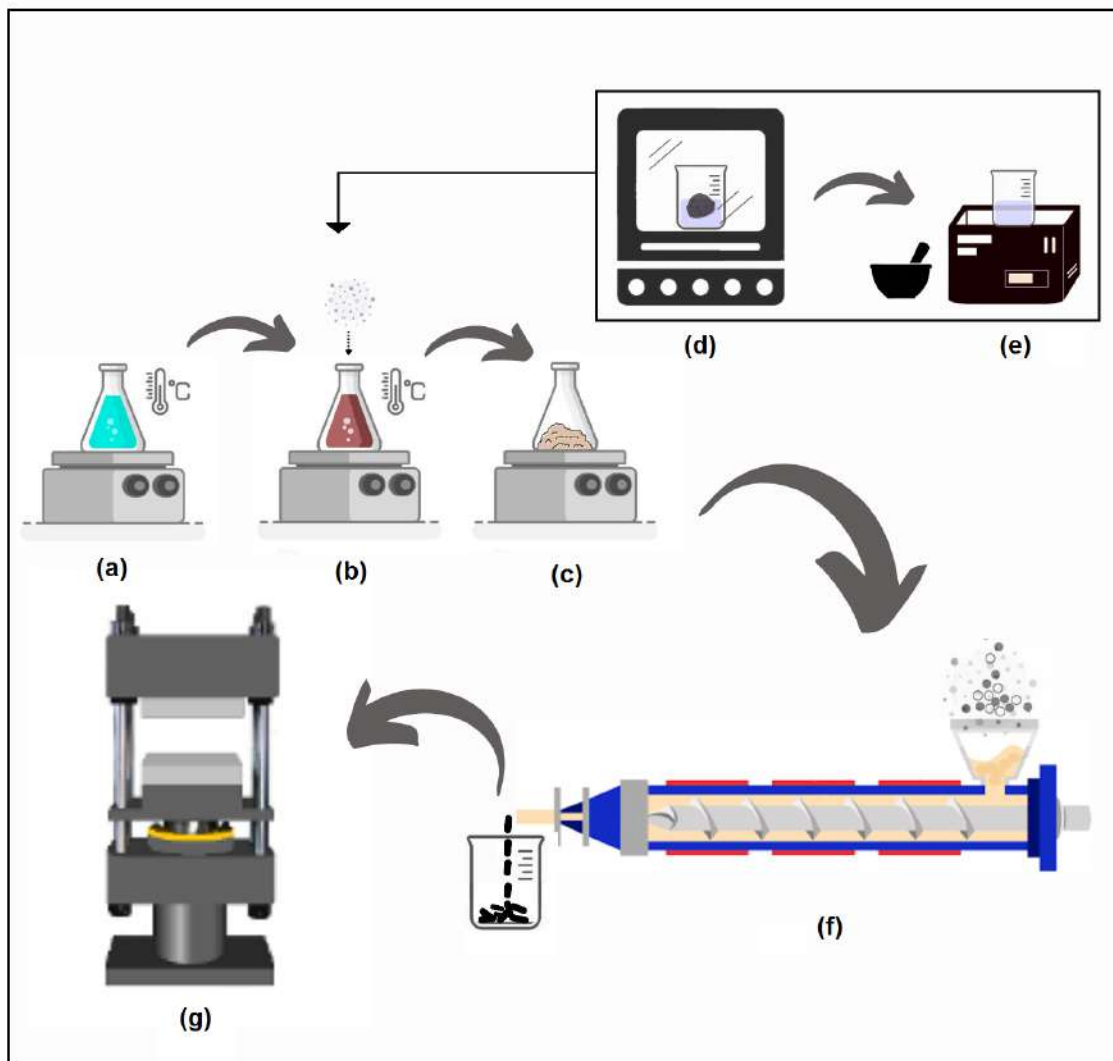


Figura 22 – Representação esquemática da rota empregada para a produção dos nanocompósitos com 0,1 e 0,3 wt.% de GO e RGO respectivamente. (a) solução de policarboato e CHCl_3 ; (b) dispersão das nanopartículas de GO e RGO na matriz de PC; (c) evaporação do solvente; (d) secagem do RGO em estufa; (e) marcerização e dispersão do RGO em CHCl_3 com um ultrassom; (f) processamento das pré-misturas em uma extrusora e (g) termoformagem emprensada térmica.

3.2.1 Preparação das pré-misturas de PC/GO e PC/RGO

Na Figura 22 é mostrada a rota empregada para o processamento do nanocompósito PC/GO, para as duas concentrações de 0.1wt.% e 0.3wt.%. Para melhor dispersão do GO na matriz de policarbonato, foi feita uma pré-mistura dos constituintes a partir do método de mistura de soluções (*solution mixing*). A saber, foi utilizado o solvente clorofórmio (CHCl_3) para dispersar e misturar as nanopartículas na matriz de policarbonato, uma vez que, este proporciona um bom coeficiente de solubilidade para o PC (20 wt/v%)², para o GO (1,3 $\mu\text{g/ml}$) e sua redução, RGO (4.6 $\mu\text{g/ml}$)³.

Inicialmente, uma solução de PC/ CHCl_3 (50 g de PC em 250 ml de CHCl_3) foi preparada, em atmosfera ambiente, sob temperatura de 60°C por um período de solubilização e agitação magnética de 2 horas (Figura 22-a). Após completa homogeneização da solução PC/ CHCl_3 , adicionou-se uma solução aquosa de óxido de grafeno (3,7 mg/ml), com concentração em peso de 0,1wt/v% (0,05 g de GO em 50g de PC) e 0,3wt/v% (0,15 g de GO em 50g de PC). Para atender as concentrações desejadas, 13,51 ml e 40,54 ml de GO foram adicionados respectivamente, na solução de PC/ CHCl_3 (Figura 22-b). O conjunto PC/GO/ CHCl_3 foi mantido por um período de 24 h sob agitação magnética e temperatura de 60°C, para completa evaporação do solvente e arraste das moléculas de H_2O presentes na solução de GO. Após este período, houve completa evaporação do solvente e H_2O , e as pré-misturas de PC/GO em concentrações de 0,1wt/v% e 0,3wt/v% foram obtidas (Figura 22-c).

Por outro lado, para obter as pré-misturas do óxido de grafeno reduzido termicamente (RGO), como abordado no item 3.1.2, houve a necessidade de secar o hidrogel de RGO obtido após redução térmica a 110°C (Figura 21). Para tal, o hidrogel foi inicialmente seco em uma estufa de esterilização a 80°C por um período de 5 horas (Figura 22-d), seguida de uma secagem em um sistema de vácuo, por mais um período de 3 horas.

Com o auxílio de almofariz e pistilo, o RGO seco foi moído para facilitar a dispersão em CHCl_3 . Para melhor dispersão dos aglomerados de RGO na matriz de policarbonato, este foi disperso em CHCl_3 , nas concentrações desejadas de 0,1wt/v% e 0,3wt/v% (0,05 g e 0,15 g de RGO, respectivamente, em 250 ml CHCl_3), com o auxílio de um banho ultrassônico a temperatura de 30°C, com potência de 280 W e frequência de 37 kHz. A dispersão foi realizada em um período de 3 horas (Figura 22-e).

Por conseguinte, a rota seguiu a mesma proposta para a formulação do GO (Figuras 22-a e 22-c). Para obter a pré-mistura de PC/RGO nas concentrações desejadas, 50 g de PC foi inserido nas dispersões de RGO/ CHCl_3 para solubilização do polímero. O conjunto PC/RGO/ CHCl_3 foi mantido sob agitação e temperatura de 60°C, por um período de 24 h para que houve-se a evaporação completa do solvente. Após completa evaporação do

² O coeficiente de solubilidade do policarbonato MaKrolon® foi calculado a 60°C, sob agitação magnética.

³ Os coeficientes de solubilidade do GO e RGO foram calculados por Konios et al.(28).

CHCl_3 , as pré-misturas de PC/RGO em concentrações de 0,1wt/v% e 0,3wt/v% foram obtidas.

3.2.2 Processamento das pré-misturas de PC/GO e PC/RGO por extrusão

Para o processamento das pré-misturas de PC/GO e PC/RGO em uma extrusora dupla rosca (Figura 22-f), todas foram secas em uma estufa de esterilização sob a temperatura de 60°C e período de 24 horas. Este procedimento é preciso para que haja a remoção de possível umidade adsorvida na superfície dos materiais a serem processados. A extrusora dupla rosca, marca TECK TRIL, modelo DCT 20-40, com 10 (dez) zonas de aquecimento, utilizada para o processamento dos nanocompósitos, pertence à Universidade do Estado do Rio de Janeiro - Campus Zona Oeste (UERJ-ZO). As temperaturas de 270°C, 280°C e 290 °C foram adotadas para obter três zonas de aquecimentos para o processamento dos nanocompósitos PC/GO e PC/RGO nas concentrações estudadas. Os masterbatch produzidos para cada condição estudada são mostrados na Figura 23 .



Figura 23 – Masterbatch dos nanocompósitos processados: PC/GO 0.1%, PC/GO 0.3%, PC/RGO 0.1% e PC/RGO 0.3%.

3.2.3 Termomoldagem na prensa térmica

Os masterbatch produzidos PC/GO 0.1%, PC/GO 0.3%, PC/RGO 0.1% e PC/RGO 0.3%, assim como, os rejeitos de PC, foram moldados em forma de placas com dimensões diamétrais de $70 \pm 0,03$ mm, e espessura variando entre 3 e 5 mm. A termomoldagem (Figura 22-g) foi realizada em uma prensa hidráulica de aquecimento máximo de 300°C, da marca Solab, modelo SL-11, localizada no Laboratório de ensaios de envelhecimento ambientais em polímeros – IME/RJ. Um molde metálico, com diâmetro interno de 70 mm foi utilizado para conformar os nanocompósitos nas dimensões desejadas.

Inicialmente a prensa hidráulica foi pré-aquecida a uma temperatura de 280°C. Posteriormente, para facilitar a desmoldagem dos materiais processados do interior do molde, foi utilizada uma graxa de silicone destinada a trabalhos com temperatura aproximada a 300°C. Após aplicação da graxa em toda superfície do molde, este foi pré-aquecido a

uma temperatura de 280 °C em um forno mufla da marca Lucadema Científica, modelo 20006/DI.

Para todas as condições de trabalho: rejeitos de PC, PC/GO 0.1%, PC/GO 0.3%, PC/RGO 0.1% e PC/RGO 0.3%, os parâmetros adotados para a termomoldagem foram os mesmos. Assim sendo, após o molde e prensa pré-aquecidos a 280°C, os materiais a serem moldados foram depositados no interior do molde (ainda dentro do forno, para que não houvesse perda de temperatura do molde) e mantidos por um período de 10 min, até atingir total fusão das amostras. As massas destes materiais colocadas no molde variaram entre 15 e 45 g, de acordo com a espessura final desejada.

Após fusão dos materiais no interior do molde, estes foram transportados à prensa hidráulica. Uma pré-carga de 0,5 T foi aplicada para que houvesse inicialmente uma degasagem dos gases existentes gerados durante a fusão dos materiais no forno mufla. Esta pré-carga foi aplicada por um período de 1 min. e 30 s, seguida de uma degasagem de 30 s. Posteriormente, uma carga de 1 T foi aplicada durante 1min. e 30 s, seguida também de uma degasagem de 30 s. Esta sequência foi repetida por mais 3 vezes. Uma última carga de 2 T foi aplicada durante 1 min e 30 s. O conjunto prensado foi rapidamente transportado para uma prensa hidráulica a frio, e uma carga de 0,5 T foi aplicada, para que houvesse a remoção de gases ainda presentes no sistema, evitando o acúmulo de bolhas no material final. As desmoldagens dos materiais foram feitas após o total resfriamento dos sistemas. A Figura 24 apresenta as placas termomoldadas para todos os grupos estudados.

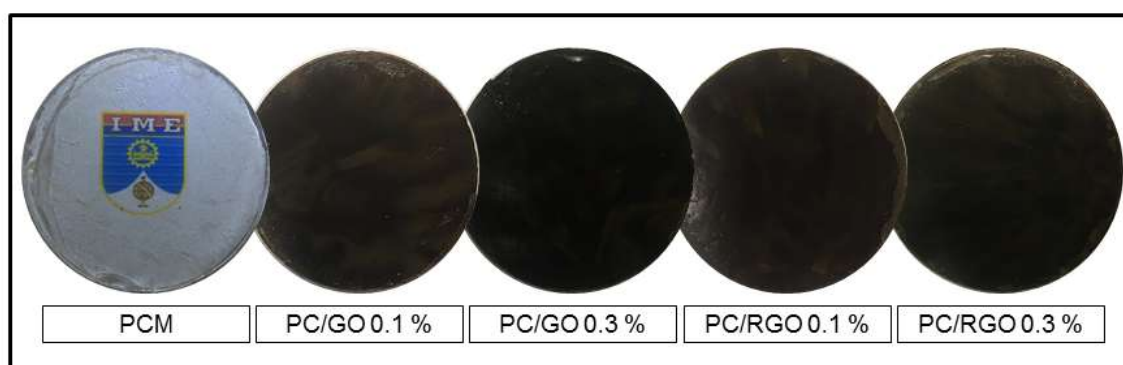


Figura 24 – Placas termomoldadas: Policarbonato reciclado moldado (PCM), PC/GO 0.1%, PC/GO 0.3%, PC/RGO 0.1% e PC/RGO 0.3%.

3.2.4 Grupos de Avaliação

Para facilitar o entendimento da pesquisa, os grupos avaliados e suas condições de processamento estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Grupos de avaliação.

Grupos de avaliação	Condições
PCM	<i>Rejeito de policarbonato reciclado em prensa térmica</i>
PC/GO 0.1	<i>Nanocompósito de PC com 0,1 wt% de GO na matriz</i>
PC/GO 0.3	<i>Nanocompósito de PC com 0,3 wt% de GO na matriz</i>
PC/RGO 0.1	<i>Nanocompósito de PC com 0,1 wt% de RGO na matriz</i>
PC/RGO 0.3	<i>Nanocompósito de PC com 0,3 wt% de RGO na matriz</i>

3.3 Caracterizações Físico-químicas

Caracterizações físico-químicas foram realizadas durante e após o processamento dos nanocompósitos com o objetivo de identificar mudanças significativas nas propriedades do policarbonato após a sua reciclagem primária, além de, caracterizar o óxido de grafeno (GO) sintetizado por meio do método de Hummers modificado e avaliar a efetividade da redução térmica do GO (RGO). As análises físico-químicas também objetivou avaliar as possíveis interações químicas ou físicas geradas entre o PC e as nanopartículas de GO e RGO, promovidas pela mistura por fusão destes compostos em uma extrusora dupla rosca.

3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos materiais objeto de estudo: PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, foi avaliada em um equipamento de TGA - Q 500, localizado no Instituto de Macromoléculas Prof.^a Eloísa Mano - IMA/RJ. Para todas as condições de estudo, as análises foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio em fluxo de 60 ml/min, variando da temperatura ambiente (30°C) até 800°C, numa taxa de aquecimento de 10°C/min (16) (13). Os valores de temperatura de início da decomposição (*on-set*), de máxima decomposição (T_d) e percentual de resíduo foram avaliados.

Ademais, análises de TGA foram realizadas para as amostras dos constituintes (rejeitos de PC, GO e RGO) que compuseram a formulação dos nanocompósitos estudados. A análise realizada no rejeito de policarbonato objetivou avaliar as possíveis mudanças na estabilidade térmica do polímero após reciclagem primária. As análises realizadas no GO e RGO tiveram como objetivo caracterizar o GO sintetizado via método de Hummers modificado, bem como, comparar os resultados com aqueles obtidos para a redução térmica do mesmo (RGO).

3.3.2 Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas durante todo o processamento do nanocompósito, segundo a norma ASTM D3418-08 (93). Para todos os grupos de avaliação (Tabela 2), as análises foram realizadas em um equipamento

de DSC Q1000 também localizado no IMA/RJ. As amostras com massa aproximada de 8 mg, foram submetidas a uma atmosfera sob fluxo de nitrogênio de 50 ml/min, com um ciclo de aquecimento e resfriamento, variando a temperatura entre 25 °C e 300 °C, sob taxa de 10°C/min. Os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), início de fusão cristalina (T_{onset}), máxima temperatura de fusão cristalina (T_m) e cristalinidade foram obtidos.

Assim como para a análise de TGA, as histórias térmicas dos rejeitos de polycarbonato, antes e após reciclagem primária (PCM) foram estudadas. Por outro lado, não foi possível obter resultados para o óxido de grafeno (GO) e conseqüentemente para a sua redução (RGO). Baseados nos resultados de TGA, ambos os materiais têm sua perda mássica e liberação de componentes voláteis a baixas temperaturas, podendo assim, comprometer a estabilidade do forno do equipamento de DSC.

Visto que, para a síntese dos nanocompósitos, uma solução de PC em CHCl_3 é utilizada, um estudo sobre a cristalinidade produzida pelo solvente foi realizado verificando a ocorrência ou não de cristalinidade nos rejeitos de polycarbonato, antes e após solubilização em CHCl_3 (PC/ CHCl_3), comparando-os ao PC após reciclagem primária (PCM). Para o cálculo da possível cristalinidade gerada no processamento, a Equação 3.1 foi utilizada (94). Onde: $X_c(\%)$ é o grau de cristalinidade a ser calculado, ΔH_m , a entalpia de fusão determinada pelo termograma de DSC e, ΔH_m^o a entalpia de fusão do cristal puro de PC; que segundo Filippo et al.(95) é de 26 cal.g⁻¹.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \quad (3.1)$$

3.3.3 Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X a altos ângulos (WAXD) foi realizada para todos os grupos de avaliação (Tabela 2), em temperatura ambiente, sob radiação CuK (= 1,5418Å ou 0,1542 nm), 45 kV e 40 mA, em uma varredura 2θ , no intervalo angular de 5° a 80°, com incrementos (steps) de 0,03 (20) (96) (97). Para avaliar uma possível cristalinidade no nanocompósitos estudados, o grau de cristalinidade, X_c foi calculado a partir da Equação 3.2. Onde: L_c = somatório das áreas das reflexões cristalinas e, L_a = área do halo amorfo.

$$X_c = \frac{L_c}{L_c + L_a} \quad (3.2)$$

Ademais, a difração de raios-X também foi utilizada para caracterizar o óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO) a partir dos valores de largura à meia-altura (β)

medida e calculados para o GO e RGO. Com o auxílio dos softwares Fityk⁴ e Origin Pro 8, foi possível estimar por meio das equações de Bragg (Equação 3.3) e de Scherrer (Equação 3.4), a distância interplanar (d) e o tamanho de cristalito (τ) para ambos os materiais 2D (98). Também foi possível estimar o número de camadas (n) para o GO e RGO por meio da Equação 3.5 (99).

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \text{sen}\theta} \quad (3.3)$$

$$\tau = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \text{cos}\theta} \quad (3.4)$$

$$\tau = [n - 1 \cdot d] = [n \cdot d] \quad (3.5)$$

3.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada na região entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , empregando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR). Os espectros em absorvância foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras em cada ensaio, obtendo uma boa razão sinal/ruído. A análise por FTIR determinou as características estruturais dos nanocompósitos estudados servindo como uma ferramenta para identificação de grupos funcionais e interações entre o PC e o RGO.

Ademais, um estudo separado e nas mesmas condições foi realizado nas nanopartículas de óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e policarbonato reciclado (PCM). Para o GO e RGO, esta ferramenta ajudou a verificar e quantificar por meio da intensidade relativa dos picos, a redução dos grupos oxigenados presentes na cadeia do GO, após redução térmica a 110°C . Para o PCM, esta análise serviu para verificar se houve a presença de novos grupos funcionais após reciclagem ou, se houve degradação oxidativa durante o processamento prensagem térmica.

3.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de Raman foi realizada para caracterizar o óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO), objetivando verificar o grau de desordem e estimar o tamanho de cristalitos (τ) em ambos os materiais. O grau de desordem (GD), foi medido após obtenção dos espectros, por meio da razão entre as intensidades das bandas características

⁴ O download do software pode ser feito por meio do sítio eletrônico: <https://fityk.nieto.pl/>. Acesso em 03 de março de 2022

do carbono, bandas D e G, conforme a Equação 3.6. O tamanho de cristalito (L_a) foi estimado por meio da Equação 3.7, onde λ é o comprimento de onda de excitação (98) (73).

$$GD = \frac{I_D}{I_G} \quad (3.6)$$

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \cdot \lambda^4 \cdot \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (3.7)$$

Os espectros Raman foram adquiridos entre 100 e 3000 cm^{-1} , usando uma linha de excitação de (λ) 638 nm (2,33 eV) com uma objetiva de 50x e uma potência incidente de 1 mW. Os picos foram tratados com funções Lorentzianas com o auxílio dos softwares Fityk e Origin Pro 8 (16) (15). Ademais, a espectroscopia Raman também foi realizada nos nanocompósitos com 0,3% em peso de GO e RGO respectivamente, objetivando avaliar possíveis interações químicas ou físicas entre os grafenos e matriz, observadas principalmente, por meio do deslocamento dos picos característicos do grafeno (bandas D e G) e seus derivados, GO e RGO (14) (76) .

3.3.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A morfologia das amostras foi avaliada por microscopia de força atômica, também conhecida como AFM. Esta análise objetivou mensurar o tamanho e espessura das folhas de grafenos produzidos via método de Hummers modificado (GO) e para a sua redução (RGO), bem como, estimar o número de camadas baseados em dados reportados na literatura para a espessura de uma monocamada de grafeno. Para tal, a análise de AFM foi realizada em um equipamento Park System XE7 (localizado na PUC-RJ) em modo intermitente com uma ponta de silicone, operando sob a frequência de ressonância de 13 kHz e força de 0,18 N/m.

3.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Além do AFM, a morfologia das amostras de GO e RGO, assim como, para todos os grupos de avaliação (Tabela 2) foram analisadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas em um microscópio, marca Quanta FEG 250 FEI, localizado no IME, com a energia do feixe de elétrons em 30 kV. Para avaliar a dispersão das nanocargas de GO e RGO na matriz de policarbonato, as amostras dos nanocompósitos foram fraturadas em temperaturas criogênicas.

3.4 Ensaios mecânicos e dinâmico

As caracterizações mecânicas foram realizadas por meio dos ensaios de dureza Rockwell e compressão para verificar as alterações na resistência dos nanocompósitos comparados ao policarbonato reciclado. As análises de dureza e compressão foram realizadas no laboratório de comportamento mecânico do IME. A caracterização dinâmica foi feita para todos os grupos de avaliação, com o auxílio de uma barra de pressão Hopkinson (SHP) localizada no laboratório de ensaios dinâmicos do CTEEx.

3.4.1 Ensaio de dureza Rockwell

O ensaio de dureza Rockwell foi realizado em temperatura ambiente, segundo a norma ASTM D785-03 (100), utilizando-se a escala M (esfera de aço de 6,35 mm). Foram feitas 10 (dez) impressões de dureza, em uma das faces dos corpos de prova, para cada grupo de avaliação estudado.

3.4.2 Ensaio de compressão

O ensaio de compressão foi realizado em uma máquina universal de ensaios, segundo a norma ASTM D695-10 (101), em duas taxas de deformações: $0,1 \text{ s}^{-1}$ e $0,02 \text{ s}^{-1}$. Os corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 5 x 5 mm, foram usinados em uma impressora 2D, marca Roland, com seu eixo perpendicular às superfícies dos materiais objetos de estudo: PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 (4). O objetivo do ensaio de compressão em diferentes taxas de deformação foi o de avaliar a resistência à compressão, o limite de escoamento e a tenacidade dos nanocompósitos comparados ao grupo controle PCM. A saber, os valores de tenacidade foram obtidos para uma deformação de 70%.

3.4.3 Ensaio dinâmico - Barra de pressão Hopkinson

Para avaliação do desempenho dinâmico dos nanocompósitos e do policarbonato reciclado (Tabela 2) foi empregada a técnica de compressão dinâmica por meio de uma barra de pressão Hopkinson (BPH), localizada no Centro Tecnológico do Exército brasileiro – CTEEx, Rio de Janeiro. Corpos de prova cilíndricos, para todos os grupos de avaliação, foram fabricados por usinagem com seu eixo perpendicular à superfície, com dimensões médias de 5 mm de diâmetro e 5 mm de espessura. Os valores de taxa de deformação, resistências ao escoamento e tenacidade dinâmica foram obtidas para três velocidades de ensaio diferentes: 2200 s^{-1} , 3200 s^{-1} , 4200 s^{-1} . Os resultados foram tratados com o software Sure-Pulse⁵ da empresa REL, Inc.

⁵ O download do Software pode ser feito por meio do endereço eletrônico: <https://www.relinc.com/pt/software/>. Acesso em: 13 de set. de 2021.

3.5 Análise estatística

Os resultados obtidos para os ensaios quasi-estáticos e dinâmicos foram comparados estatisticamente para verificar se houve diferença significativa ou não, nas propriedades mensuradas para os grupos avaliados. A análise de variância (ANOVA) foi utilizada com nível de significância de 5%, para verificar se ocorreram diferenças significativas dentre as médias dos resultados obtidos nos ensaios supracitados. A ANOVA foi complementada por meio do teste de comparação de médias Tukey, com nível de significância de 95%. Essa técnica objetiva avaliar quantitativamente a amplitude das diferenças significativas dos tratamentos obtidos pela ANOVA.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Reciclagem primária do Policarbonato

Nesta seção serão discutidas as análises físico-químicas feitas após a reciclagem primária dos resíduos de policarbonato Makrolon® oriundos do processamento de injeção. As análises avaliadas foram: TGA, DSC, FTIR, DRX. O objetivo é validar o processamento de reciclagem mecânica por meio da termomoldagem em uma prensa térmica, estabelecendo o resíduo de policarbonato reciclado (PCM) como o grupo controle para posterior comparação com os nanocompósitos processados.

4.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

O objetivo da análise termogravimétrica foi de avaliar a estabilidade térmica do policarbonato antes e após reciclagem mecânica (PCM). Na Figura 25 são apresentados os termogramas para ambos os materiais. Os valores de temperatura inicial de decomposição (T_0 -onset) e de perda mássica máxima (T_d), assim como, o percentual de resíduos após decomposição do policarbonato estão mostrados na Tabela 3.

Por meio dos resultados apresentados, pode-se observar que a reciclagem mecânica, adotada no presente estudo, dos resíduos de policarbonato Makrolon® não influenciou significativamente na estabilidade térmica do polímero. Os termogramas mostram uma inflexão entre as temperaturas de 380 – 580 °C, com temperatura T_d de 498 e 504 °C para os rejeitos de PC e PCM, respectivamente. As temperaturas onset (T_0) para ambas as condições foram de 475 e 479 °C (4) (13) (15) (16) (102). De acordo com Apaydin-Varol, Polat e Pütün(102), a perda mássica do policarbonato está relacionada ao estiramento e flexão de grupos hidrocarbonetos (C-H), carbonilas (C=O) e hidroxilas (O-H) adsorvidas na sua cadeia molecular. A quantidade de resíduos antes e após reciclagem mecânica, aproximadamente 20%, corrobora com os valores propostos por Canevarolo-Jr.(103).

Tabela 3 – Valores obtidos da decomposição térmica do PC antes e após reciclagem por termomoldagem.

Grupos de avaliação	Perda de massa (%)		Temperatura (°C)	
	Total	Resíduo (%)	T_0	T_d
Resíduo de Policarbonato	80,4	19,6	475,0	498,2
PCM	78,0	22,0	478,7	503,5

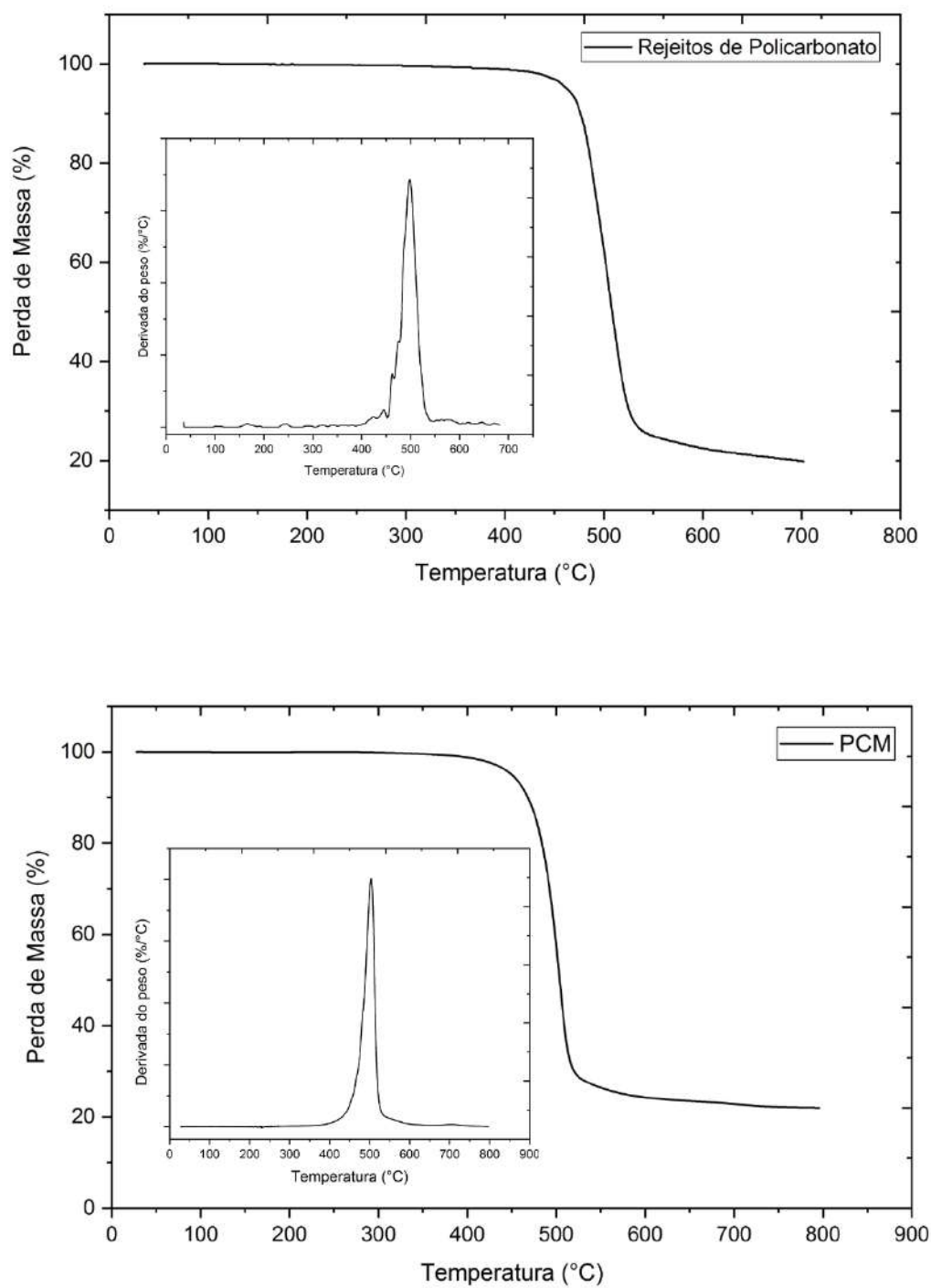


Figura 25 – Curvas de TGA e DTG dos rejeitos de policarbonato e do policarbonato reciclado por termomoldagem (PCM).

4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura buscou identificar possíveis mudanças na mobilidade da cadeia polimérica do PC antes e após o processo de reciclagem por termomoldagem. Um estudo adicional também foi realizado no resíduo de PC solubilizado no solvente CHCl_3 (mistura empregada nas pré-misturas dos nanocompósitos formulados) para averiguar a possível influência do solvente no rearranjo molecular e cristalinidade do PC durante o processamento dos nanomateriais. As Figuras 26, 27 e 28 mostram respectivamente os termogramas para o resíduo de PC, para o PC após solubilização em CHCl_3 e para o polímero reciclado (PCM).

A história térmica mostrada na Figura 26, revela que o resíduo de PC não apresenta cristalinidade após sua etapa de processamento por injeção fabril, caracterizado na curva de DSC pela ausência de picos referentes à temperatura de fusão (T_m) do policarbonato. Não foi possível determinar claramente a T_g do rejeito de PC, devido ao aparecimento de um pico endotérmico (104) (105) sobreposto a mesma, possivelmente relacionado a relaxações de entalpia. Mas, assumiu-se que a T_g do resíduo de PC foi entorno de 144 °C. Estas relaxações de entalpia são fenômenos que surgem quando polímeros amorfos estão em estado de não equilíbrio, ou seja, mantidos em temperaturas abaixo de sua T_g , indicando que um envelhecimento físico ocorreu (104) (105) (106). Assim, acredita-se que o resfriamento lento do polímero fundido (rebarbas nos canais de injeção), possa ter promovido este envelhecimento estrutural na cadeia do resíduo de policarbonato. Segundo Parker(104), polímeros resfriados lentamente a partir de temperaturas acima de sua T_g , podem apresentar, porém baixo, estas relaxações de entalpia.

Na Figura 27 estão apresentadas as curvas de 1° e 2° aquecimento para o resíduo de policarbonato solubilizado em CHCl_3 . A história térmica revela um pico endotérmico em 247 °C referente à temperatura de fusão (T_m) do policarbonato. A partir da área sob o pico referente à T_m , a entalpia de fusão (ΔH_m) foi calculada, tendo valor de 31,03 J/g. Assim, por meio da Equação 3.1 o grau de cristalinidade (X_c) igual a 28,5% foi calculado para o PC solubilizado em clorofórmio. No segundo aquecimento, não é possível observar o pico referente à entalpia de fusão do PC, indicando que a cristalinidade induzida pelo solvente é perdida após processamento térmico do polímero (95). Por outro lado, a T_g do PC após solubilização em CHCl_3 foi de 146 °C, indicando que a mobilidade da cadeia do polímero foi ligeiramente afetada pelo solvente orgânico, possivelmente, devido ao ordenamento cristalino promovido pela solubilização.

O termograma obtido para o resíduo de PC reciclado por termomoldagem, PCM, é mostrado na Figura 28. Pode-se observar na história térmica que há ausência de picos característicos que refletem possível cristalinidade no PCM. O policarbonato reciclado (PCM) apresentou uma menor temperatura de transição vítrea (T_g), valor de 132 °C, quando comparado com o valor obtido para o rejeito de PC (144°C). Esta redução da T_g

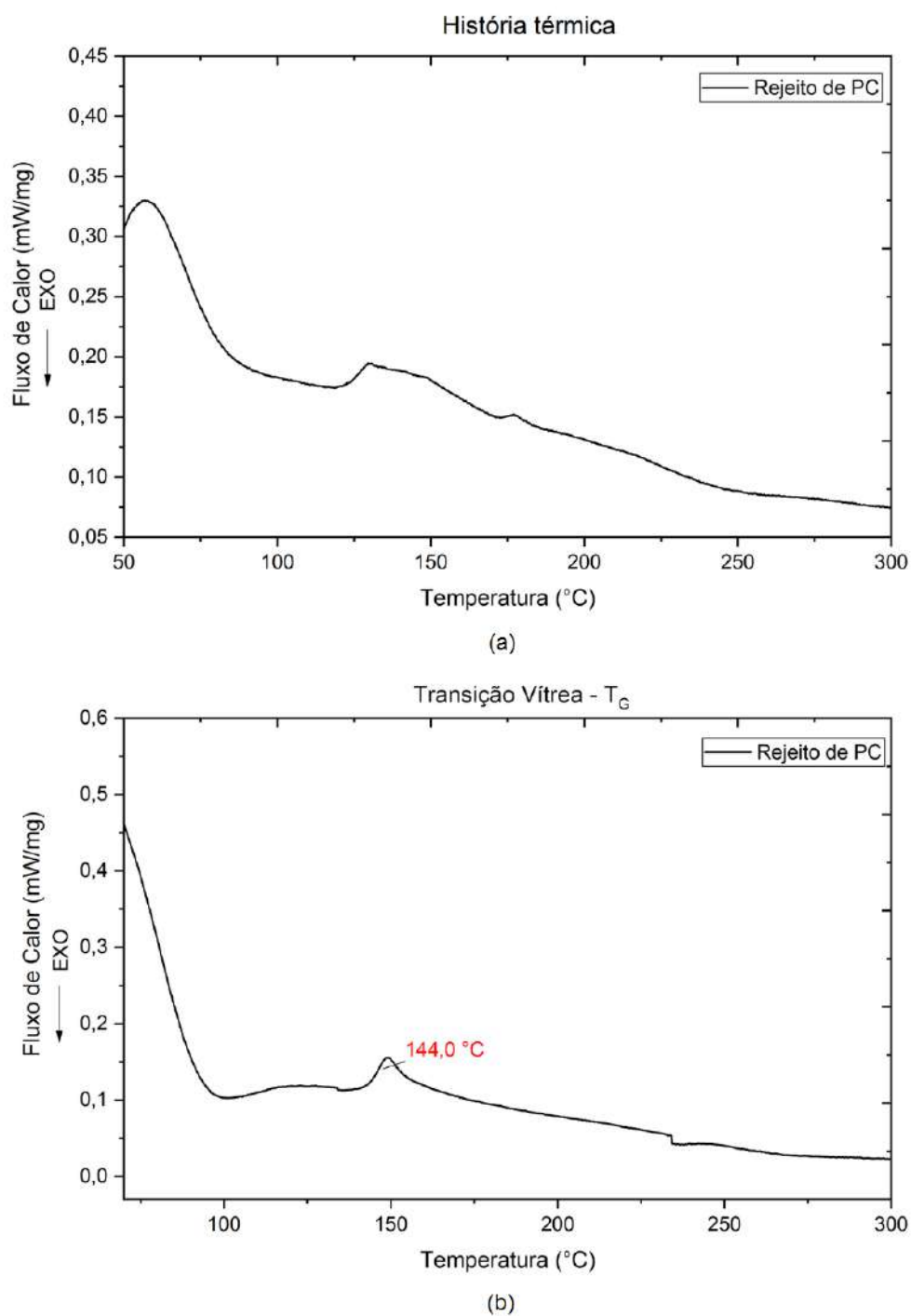


Figura 26 – Termogramas do resíduo de PC: Curvas obtidas de primeiro (história térmica) e segundo aquecimento (T_g).

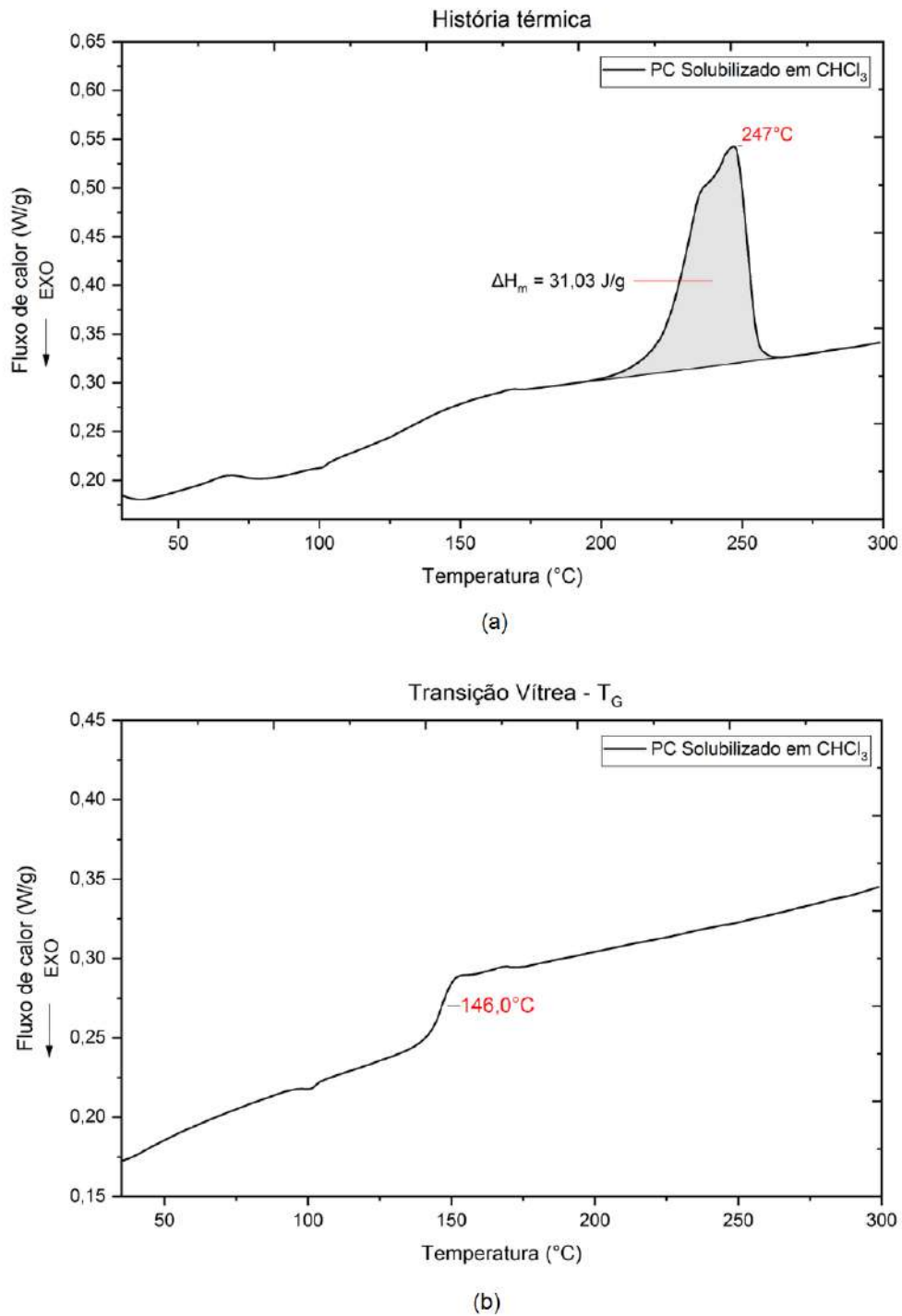


Figura 27 – Termogramas do PC solubilizado em clorofórmio: Curvas obtidas de primeiro (história térmica) e segundo aquecimento (T_g).

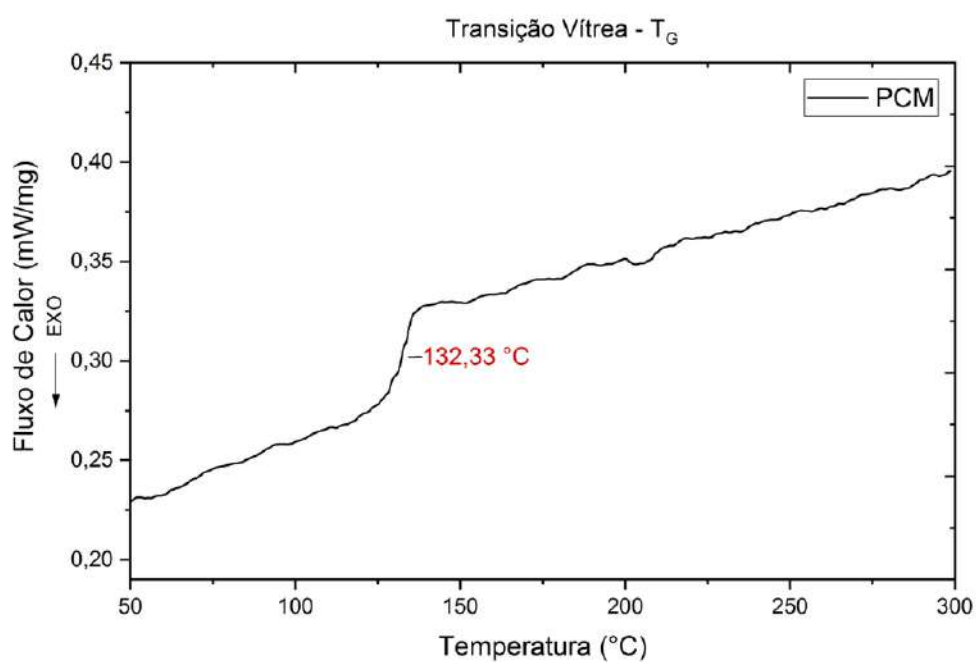
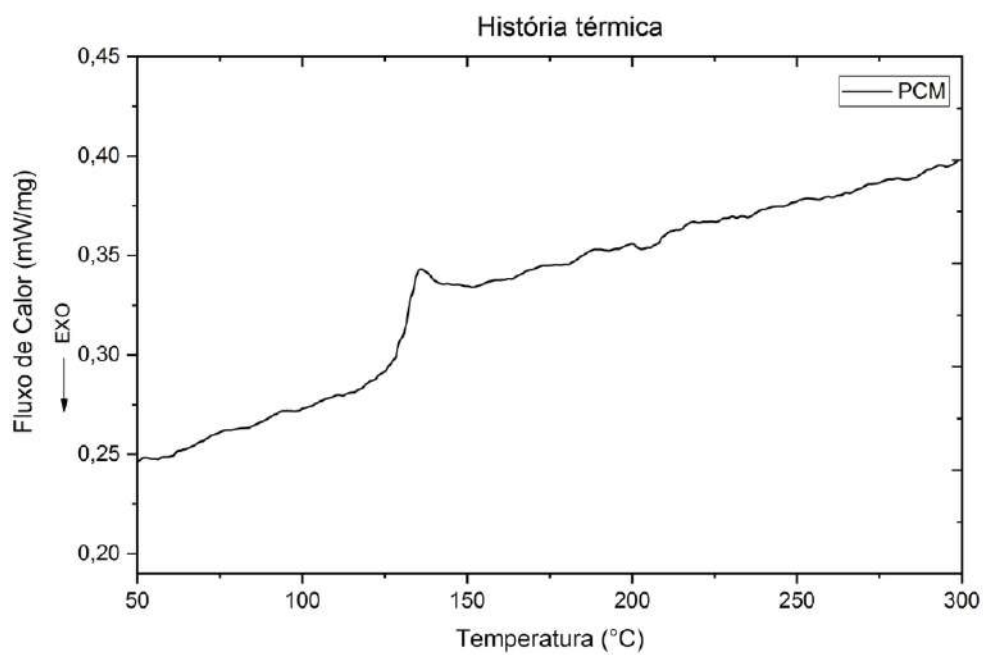


Figura 28 – Termogramas do policarbonato reciclado (PCM): Curvas obtidas de primeiro (história térmica) e segundo aquecimento (T_g).

pode estar relacionada à cisão da cadeia principal do policarbonato gerada por degradação do polímero durante o seu processamento térmico a 280°C. A degradação térmica neste caso é passível de ocorrer por meio do aquecimento rápido do polímero a alta temperatura (acima de 200°C) em sinergia com o tempo de residência empregado durante o seu processamento (107). Assim sendo, acredita-se que o aquecimento rápido do polímero fundido, forneceu energia suficiente para romper ligações químicas do tipo C-C, gerando radicais livres ao longo da cadeia polimérica, promovendo a diminuição da T_g e conseqüentemente, uma possível redução do seu peso molecular após reciclagem (107).

4.1.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)

Na Figura 29 são mostrados os espectrogramas correspondentes ao resíduo de PC e para o PCM. Os espectros foram normalizados referentes ao pico 1504 cm^{-1} (11), pois se acredita que não haja mudanças químicas significativas no estiramento dos anéis aromáticos envolvidos no processo de degradação térmica do policarbonato (108). O cálculo do índice de oxidação (IO) (Equação 4.1) foi empregado como tendência do processo de oxidação de grupos oxigenados difundidos na superfície do polímero durante a degradação oxidativa gerada no processamento do PC. Os valores obtidos para análise quantitativa referente ao IO estão mostrados na Tabela 4.

$$IO = \frac{I_{(776\text{ou}1770)}}{I_{(1504)}} \quad (4.1)$$

Tabela 4 – Análise quantitativa referente ao IO do policarbonato antes (resíduos de PC) e após reciclagem – PCM

Bandas	Intensidade dos Picos		Índice de Oxidação	
	766 cm^{-1}	1770 cm^{-1}	766/1504	1770/1504
Resíduo de Policarbonato	0,071	0,056	1,8	1,4
PCM	0,060	0,045	1,5	1,1

Os valores obtidos na Tabela 4 para o índice de oxidação (IO) do policarbonato antes e após processamento por termomoldagem a 280°C, indicam que houve cisões na cadeia macromolecular do PC após o processo de reciclagem (PCM); visto pelo decréscimo do IO para os picos 766 cm^{-1} , correspondente à vibração esquelética fora do plano e deformação de grupos carbonatos (CO_3^{2-}) e para o pico 1770 cm^{-1} , atribuído ao estiramento de grupos carbonila (C=O). Em linhas similares, Robertson(108) também observou este processo de cisão na cadeia macromolecular do PC em maiores temperaturas (375 e 400°C) de degradação térmica do polímero. Estes resultados corroboram com aqueles encontrados na análise de DSC, indicando que a reciclagem do PC por termomoldagem afetou a rigidez e fragilidade do polímero, observada pela cisão de grupos carbonato (CO_3^{2-}) e C=O.

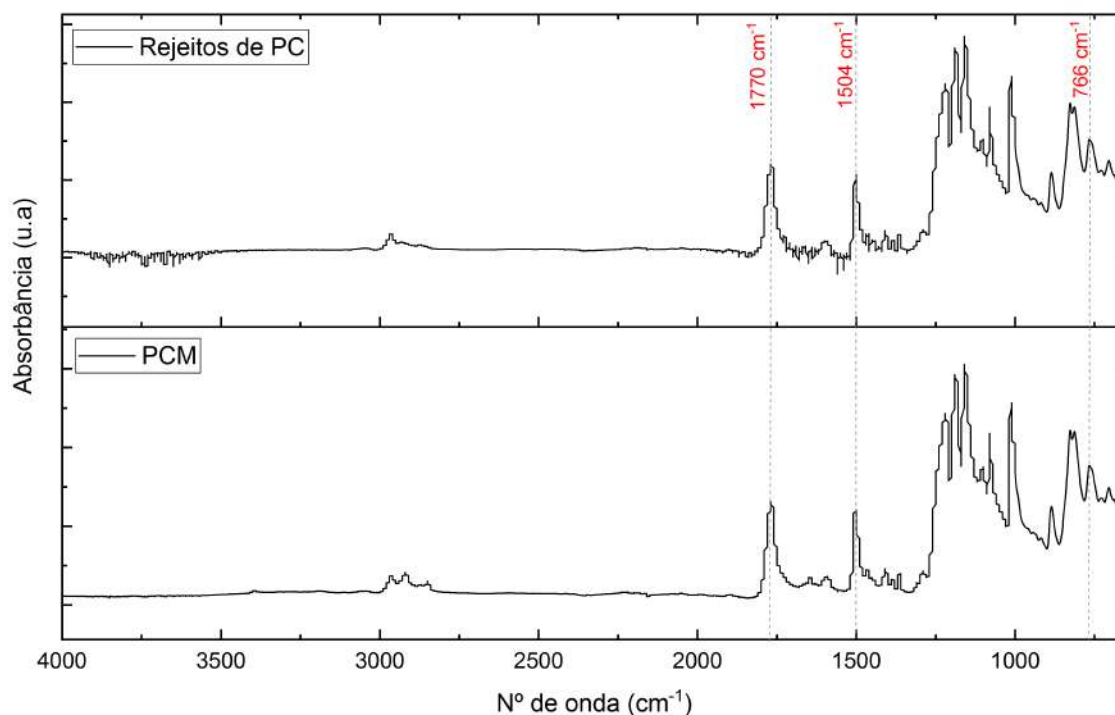


Figura 29 – Espectrogramas de FTIR-ATR do policarbonato antes (resíduos de PC) e após reciclagem – PCM.

4.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

Para apoiar os resultados mostrados na análise de DSC, na Figura 30 são mostrados os difratogramas refinados e normalizados [0-100], a partir de funções Lorentzianas, para o resíduo de PC e para o policarbonato reciclado, PCM.

Os picos característicos vistos no difratograma do PCM ($2\theta = 37,86^\circ, 44,1^\circ, 64,54^\circ$ e $77,68^\circ$) são correspondentes ao porta amostra de alumínio, como visto no Apêndice A, e assim sendo, foram desconsiderados na presente análise.

Pode-se observar que os ambos difratogramas refinados apresentam halos amorfos que se estendem no ângulo 2θ na faixa entre 10° a 35° . Este padrão característico do PC indica que este polímero apresenta algum ordenamento em sua região amorfa (109). Segundo Radhakrishnan, Iyer e Sivaram(110), a forte reflexão no ângulo de difração em $17,4^\circ$ para o PCM é atribuída aos planos cristalográficos (201) e (020) correspondentes à estrutura monoclinica do policarbonato (79) (111) (112) (113). Esta região também é observada para o resíduo de PC, pico/ombro em $17,7^\circ$, porém com menor intensidade. Os resultados validam aqueles encontrados na análise de DSC para o policarbonato após processo de reciclagem, PCM, pois não há evidências de regiões características de cristalinidade no polímero (11).

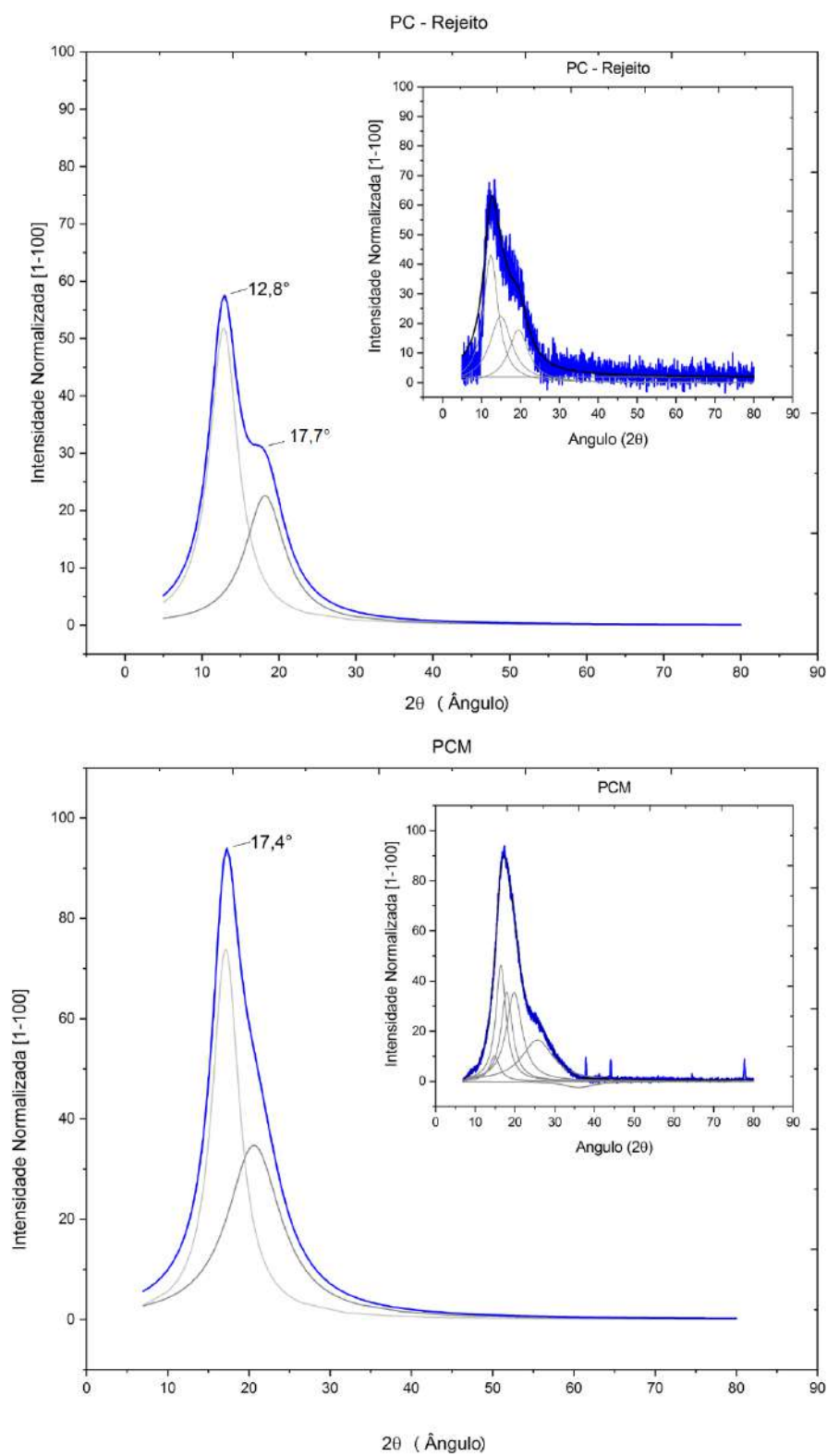


Figura 30 – Difratoogramas WAXD do policarbonato antes (resíduos de PC) e após reciclagem – PCM.

4.2 Óxido de grafeno (GO) e Óxido de grafeno reduzido (RGO)

Para validar a síntese do óxido de grafeno obtido a partir do método de Hummers modificado (seção 3.1.2) e posterior redução térmica a 110°C do mesmo (RGO), esta seção apresenta as caracterizações físico-químicas feitas em ambos os materiais.

4.2.1 Caracterização morfológica das nanopartículas de GO e RGO

A morfologia dos flakes de grafenos estudados, GO e RGO, obtidas por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (AFM) são mostradas na Figura 31.

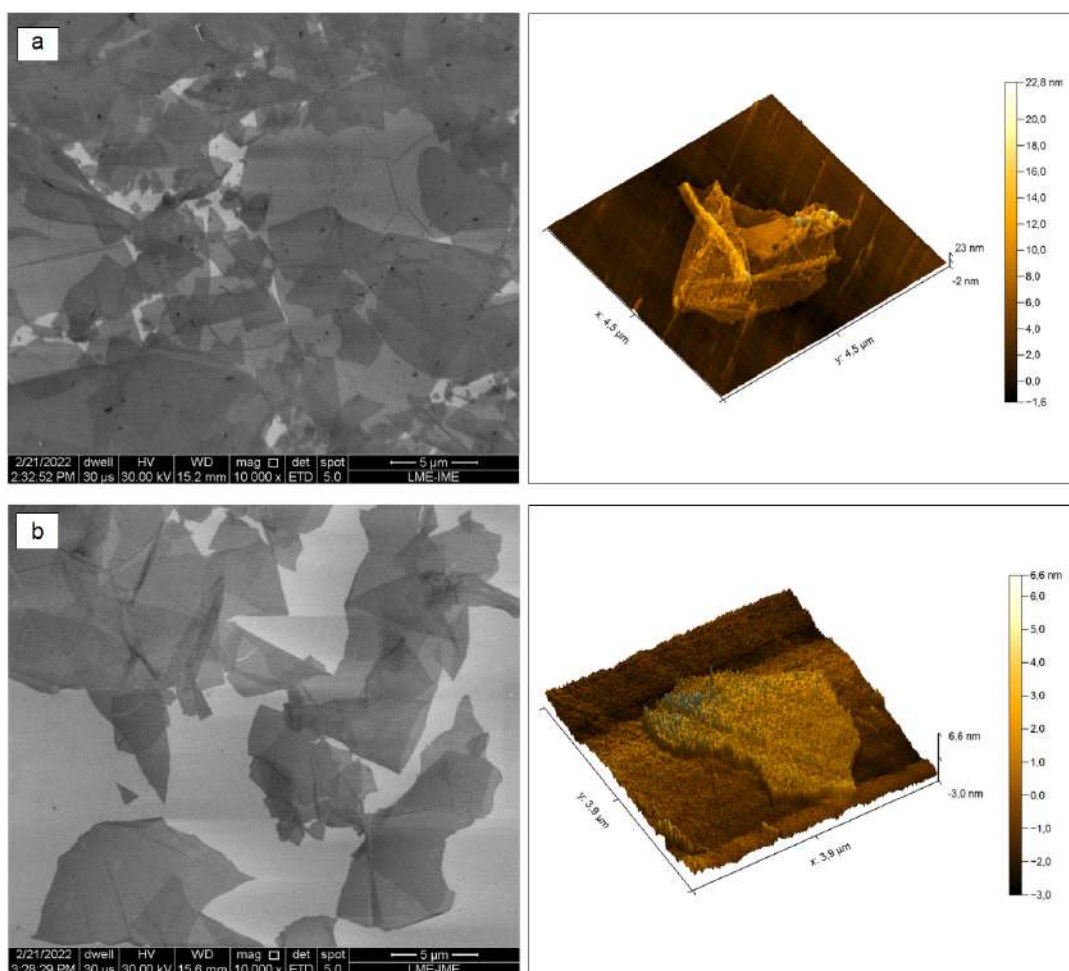


Figura 31 – Microfotografias obtidas por MEV (magnificação de 10000x) e AFM para as nanopartículas de GO (a) e RGO (b).

As micrografias por MEV e AFM revelam que os grafenos sintetizados por meio do método de Hummers modificado apresentam flakes/folhas em uma estrutura bidimensional, com espessura próxima de $6,1 \pm 0,03$ nm e $2,7 \pm 0,32$ nm para o GO e RGO respectivamente, visto pela curva de perfil extraída nas imagens de AFM (Apêndice B). Considerando

que uma monocamada destes grafenos tem uma espessura próxima de 0,8 nm (69) (114), estima-se que o GO e RGO sintetizados apresentam folhas com aproximadamente 8 e 4 monocamadas de grafeno respectivamente, sendo considerados neste caso, grafenos de poucas camadas (*few-layers graphene*) por apresentarem um número de camadas entre 1 (um) e 10 (dez) (115) (116) (117).

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)

Na Figura 32 são mostrados os espectros no infravermelho obtidos em modo absorvância para o GO e o RGO. Pode-se observar na região espectral de 3000 - 3720 cm^{-1} que o GO apresenta um maior caráter hidrofílico quando comparado ao RGO; visto pela maior ocorrência de vibração e alongamento de grupos O-H (68). Pode-se observar que após redução térmica do GO, houve uma redução significativa de outros grupos funcionais oxigenados: estiramento da C=O em 1720 cm^{-1} e estiramento do grupo epóxi (C-O) em 1195 cm^{-1} ; corroborando com os resultados mostrados por Alam, Sharma e Kumar(68) e Sharma et al.(118), nos quais evidenciam similaridade dos resultados para o óxido de grafeno reduzido termicamente (RGO). Ademais, em 1630 cm^{-1} observa-se vibrações esqueléticas de domínios gráfiticos não oxidados, ligações do tipo C=C (15) (118) (119).

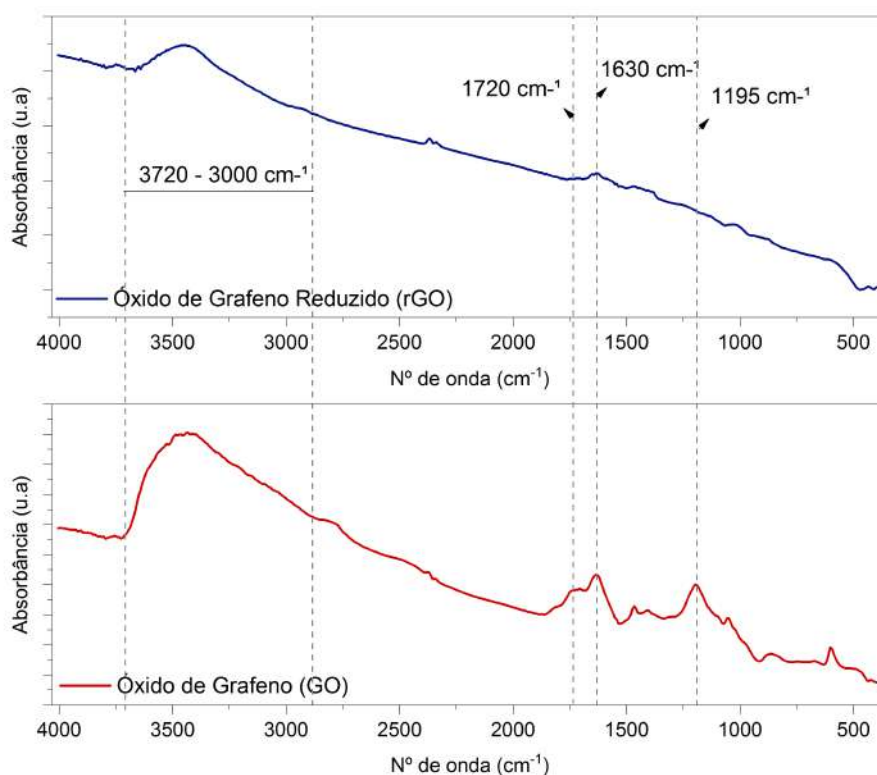


Figura 32 – Espectros de FTIR em absorvância para o GO e RGO.

4.2.3 Espectroscopia RAMAN

Na Figura 33 estão apresentados os espectros normalizados obtidos por Raman para o óxido de grafeno (GO) e sua redução, RGO. Em ambos os espectros, é possível observar o aparecimento das bandas D e G, características de materiais grafiticos, e extensamente utilizadas para estimar o grau de oxidação da superfície destes materiais por meio da mudança de carbonos hibridizados do tipo sp^2 e sp^3 (83).

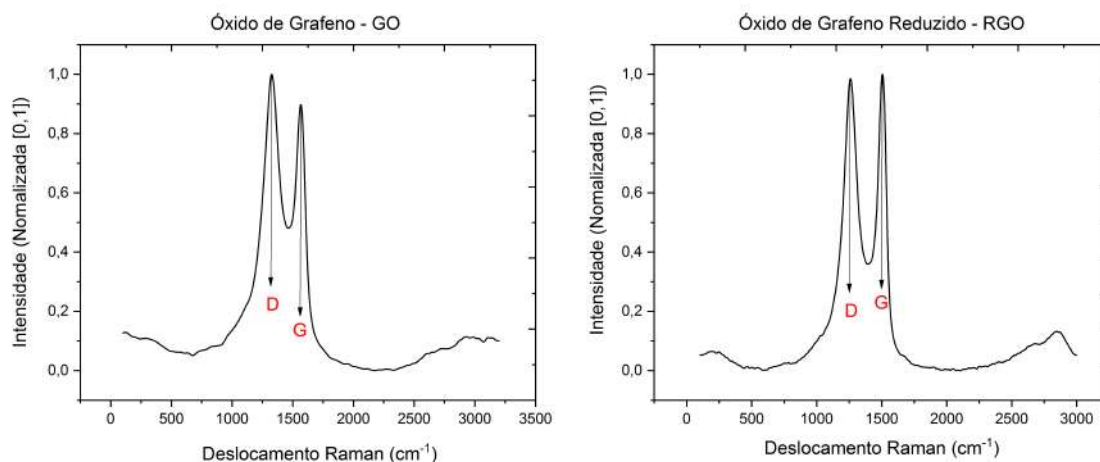


Figura 33 – Espectros Raman para o GO produzido via método de Hummers modificado e do RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.

As bandas D aparentes em 1326 e 1261 cm^{-1} para o GO e RGO respectivamente, estão relacionadas à quantidade de defeitos e hibridização do tipo sp^3 , ou seja, grupos oxigenados gerados no processo de funcionalização do grafeno. As bandas G em 1565 e 1530 cm^{-1} , para o GO e RGO respectivamente, são atribuídas ao estiramento de pares de átomos do tipo sp^2 presentes na cadeia. Os resultados corroboram com aqueles discutidos por Chen et al.(76), onde mostram que a banda G de GO se moverá para números de onda mais baixos após a redução química ou térmica devido à mudança na estrutura de sua banda eletrônica.

Os valores calculados para o grau de desordem (I_D/I_G) e tamanho de cristalitos (τ), conforme as Equações 3.6 e 3.7, são mostrados na Tabela 5. Para determinação do grau de desordem de ambos os materiais, os espectros foram tratados com o auxílio do software Origin, onde os valores de largura-meia-altura (FWHM) e área integral sob os picos (Area IntgP) foram determinados, Apêndice C.

Os valores tabelados indicam que o óxido de grafeno (GO) apresenta maior grau de defeitos estruturais e de desordem nas camadas de grafeno, quando comparado ao óxido de grafeno reduzido (83) (120). Esta observação corrobora com a análise de FTIR, na qual foi possível observar a redução de grupos oxigenados (C=O e C-O) após o GO ser

reduzido termicamente a 110°C por 48h. As análises de Raman e FTIR confirmam uma efetiva síntese do GO e sua posterior redução térmica.

Tabela 5 – Valores obtidos na técnica de Raman para o GO e RGO: grau de desordem (I_D/I_G), tamanho de cristalito (τ).

Grupos de Avaliação	Grau de Desordem (I_D/I_G)	Tamanho de Cristalito (nm)
GO	2,48	7,75
RGO	1,94	9,91

4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 34 são apresentados os termogramas referentes ao óxido de grafeno (GO) e ao óxido de grafeno reduzido (RGO). Pode-se observar que ambos os materiais apresentam três estágios de decomposição. Na Tabela 6 são apresentados os valores de perda de massa e resíduos para o GO e RGO.

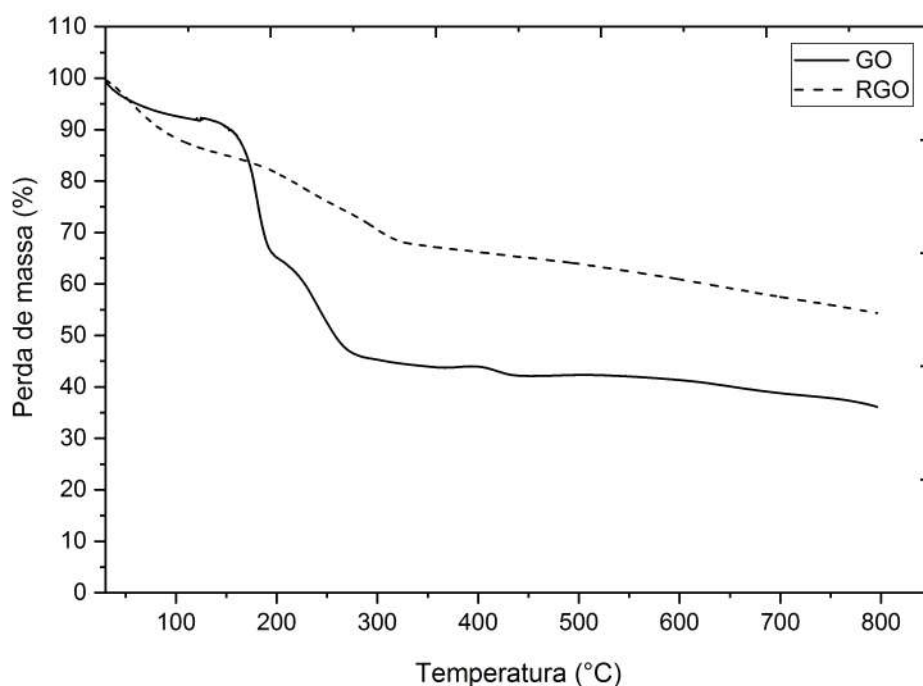


Figura 34 – Curvas de TGA obtidas para o GO produzido via método de Hummers modificado e do RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.

A primeira perda mássica de ~33% para o GO e ~11% para o RGO ocorrem nas faixas de temperatura de aproximadamente 40 - 205°C e 40 - 42 °C respectivamente. Para ambos os materiais, esse primeiro estágio é atribuído à perda de moléculas de água (118), corroborando com a análise de FTIR, na qual foi possível constatar o maior caráter hidrofílico do GO. O segundo estágio de perda mássica de aproximadamente 23,8% e 23,0% para o GO e RGO respectivamente, ocorreu nas faixas de temperatura de 205 - 440°C e

142 - 440°C. De acordo com Sharma et al.(118) Fan et al.(121) Loryuenyong et al.(122), esta perda de massa é atribuída a remoção de grupos funcionais que contêm oxigênio.

Tabela 6 – Valores obtidos da decomposição térmica do GO produzido via método de Hummers modificado e do RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.

Grupos de avaliação	Perda de massa (%)	
	Total	Resíduo
GO	64,6	35,4
RGO	45,7	54,3

A partir da temperatura aproximada de 440 °C para ambos os materiais, ocorreu à terceira perda de massa, com valores próximos de 7,6% para o GO e 11,3% para o RGO. Esta perda de massa segundo Sharma et al.(118) é atribuída a carbonos instáveis retidos na estrutura principal, como também a pirólise de grupos funcionais oxigenados, produzindo CO e CO₂. Por fim, devido ao menor conteúdo de grupos oxigenados presentes na estrutura principal do RGO, observa-se que este apresenta menor perda de massa total quando comparado ao GO, visto também pela quantidade de resíduos (Tabela 6).

4.2.5 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 35 são apresentados os difratogramas para o óxido de grafeno (GO) e para a sua redução (RGO). Observa-se que o pico de difração característico do grafite e referente ao plano (002) aparece para o GO e RGO em 2θ igual a 7,83° e 24,52° respectivamente; diferentemente do pico de difração mencionado para o grafite puro, que aparece em 2θ igual a 26° (120) (123). Os deslocamentos dos picos de difração indicam que o processo de oxidação do grafite via método de Hummers (GO) e sua posterior redução térmica a 110°C por 48 h (RGO), foram efetivas.

Por meio da equação de Bragg (Equação 3.3), foram calculados os valores da distância interplanar para ambos os materiais, sendo: 1,13 e 0,37 nm para o GO e RGO, respectivamente. De acordo com Sharma et al.(118), o maior valor de distância interplanar do GO é atribuído a uma maior quantidade de grupos epóxi, hidroxilas e carbonilas em sua estrutura. Já o RGO, apresenta uma diminuição dos grupos funcionais contendo oxigênio após redução térmica, como visto na análise de FTIR, indicando o reestabelecimento do tipo de ligação sp² na rede estrutural do grafeno (121) (122).

Por meio da equação de Scherrer (Equação 3.4), com a constante igual a 0.9, o tamanho de cristalito (τ) e o número de camadas (n) para o GO e RGO (Equação 3.5) foram calculados (TAB.4.5). Os valores respectivos de 8 e 5 camadas para o GO e RGO, mostram que ambos os materiais sintetizados apresentam poucas camadas de grafeno, quando comparados ao grafite puro, n=135 camadas (120). Valores similares

em relação à análise estrutural para estes tipos de grafeno foram reportados (114) (121) (120), demonstrando efetividade da síntese de ambos os materiais na presente pesquisa. Os números de camadas calculados, corroboram com análise de AFM, mostrando que os grafenos produzidos, GO e RGO, apresentam menos de 10 camadas, sendo considerados grafenos de poucas camadas (*few-layer graphene*) (115) (117).

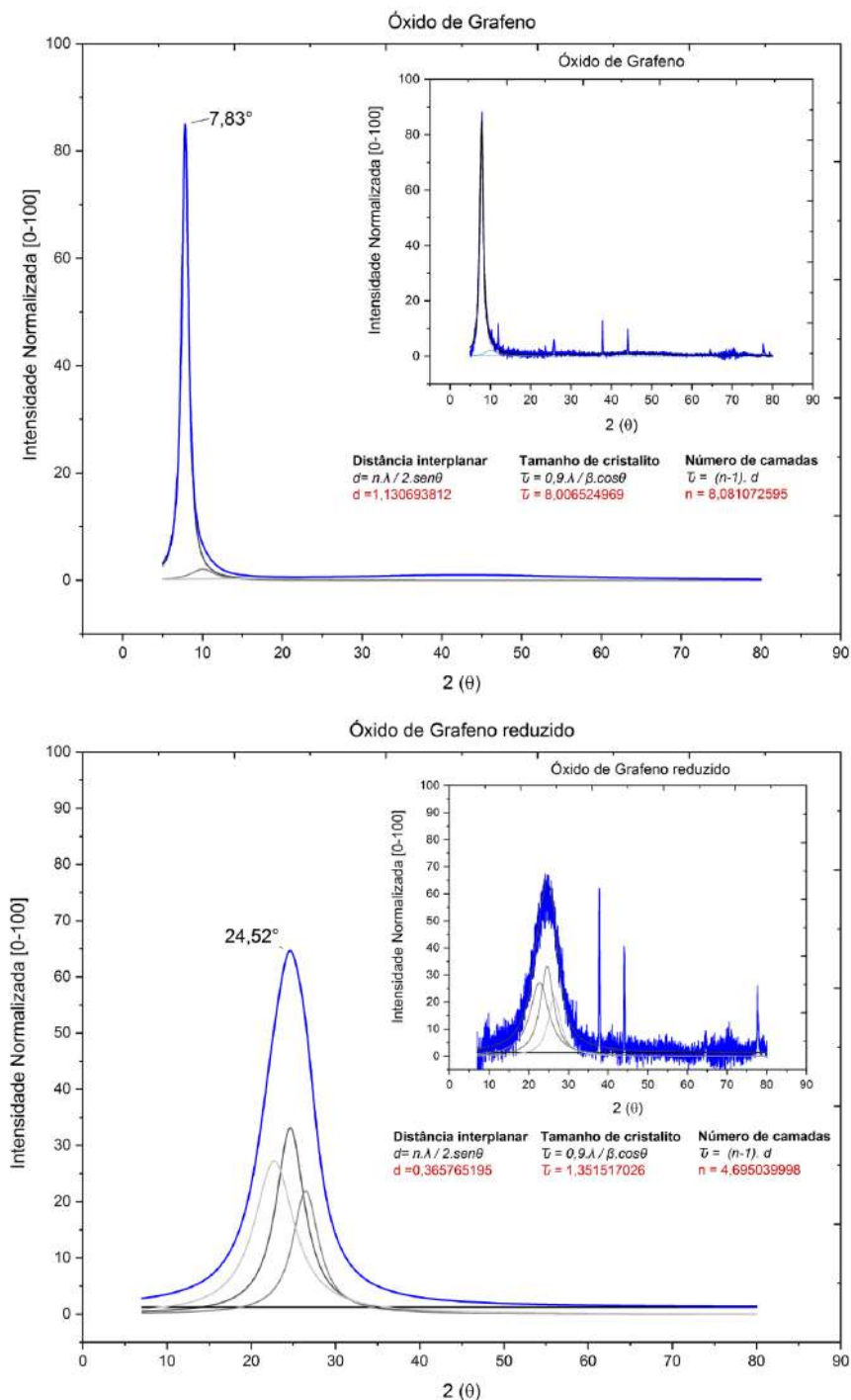


Figura 35 – Difratomogramas (DRX) para o GO e RGO reduzido termicamente a 110°C por 48 h.

Tabela 7 – Tamanho de cristalito (τ) e número de camadas (n) do GO e RGO obtidos por meio da análise de DRX.

	$2\theta(^{\circ})$	Distância interplanar (nm)	$\beta(^{\circ})$	Tamanho de Cristalito (nm)	n
GO	7,83	1,3	0,99532	8,01	8
RGO	24,52	0,37	6,01997	1,35	5

4.3 Nanocompósitos PC/GO e PC/RGO

Nesta seção, serão discutidas as possíveis alterações nas propriedades físico-químicas atribuídas à inserção das nanopartículas de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) na matriz de policarbonato. Posteriormente serão discutidos os valores obtidos nas avaliações mecânica (dureza Hockwell-M e compressão) e dinâmica (barra de pressão Hopkinson) para todos os grupos de avaliação estudados. As caracterizações obtidas para os nanocompósitos, em suas diferentes formulações, serão comparadas àquelas encontradas para o policarbonato reciclado (PCM).

4.3.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR-ATR)

Na Figura 36 são mostrados os espectrogramas normalizados correspondentes aos nanocompósitos: PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3; comparando-os com o grupo controle PCM.

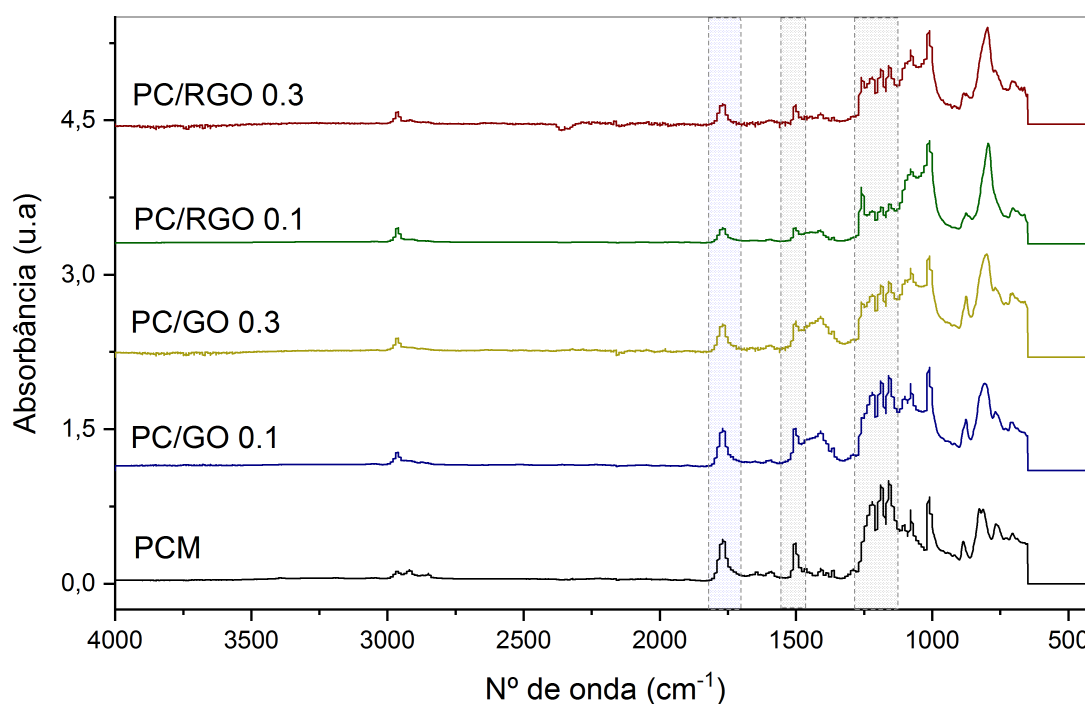


Figura 36 – Espectros normalizados de FTIR para o PCM e nanocompósitos estudados.

Pode-se observar que não há ocorrência de novos grupos funcionais ligados ao PC referente às nanoplaquetas de GO e RGO, mas há uma variação da intensidade nas bandas referentes aos grupos oxigenados originários do policarbonato, como a C=O e os C-O. Nota-se também que, as vibrações aparentes na região entre 3000-3750 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de O-H do GO e RGO (vista na seção 4.2.2) não são observadas para os nanocompósitos; indicando interações entre os grupos polares existentes entre as nanocargas e matriz de PC (83).

Os espectrogramas revelam que o estiramento do pico característico da carbonila (C=O) aparece em 1770 cm^{-1} para todos os grupos avaliados (em uma resolução de 4 cm^{-1}), indicando um acoplamento dos flakes de GO e RGO à matriz de policarbonato. Como não é observado um deslocamento do comprimento de onda para a C=O (Figura 37-a), sugere-se que os grupos carbonatos do PC não reagiram com os grupos carboxilas (COOH) presentes nas nanopartículas de GO e/ou RGO por meio de uma transesterificação, mas possivelmente por meio de interações moleculares atrativas. Este comportamento também observado por Chen et al.(76) é passível de ocorrer, pois a mistura por fusão nestes casos pode alongar as cadeias do PC por meio de forças de cisalhamento, empilhando os anéis de benzeno do PC com regiões sp^2 dos grafenos estudados, aderindo suas folhas através de forças intermoleculares atrativas e não covalentes, do tipo empilhamento $\pi - \pi$ (Figura 13) (76) (14).

Ademais, a intensidade relativa (IR) das bandas relacionada à carbonila (C=O), em 1770 cm^{-1} , e carbonatos (C-O) na região 1156 – 1218 cm^{-1} foi calculada por meio da Equação 4.2 e são mostradas na Tabela 8 e Figura 37-c. Foi considerado como referência o pico 2958 cm^{-1} , atribuído aos estiramentos assimétricos de metil (83), pois não foi observada neste trabalho, uma mudança significativa na intensidade do pico (igual a 0,11) após inserção das nanopartículas de GO e RGO por meio da mistura por fusão.

$$IO = \frac{I_{(1770,1218,1184,1156)}}{I_{(2958)}} \quad (4.2)$$

Tabela 8 – Valores normalizados para a intensidade relativa das bandas (IR) para os nanocompósitos e PCM, tendo o pico de referência 2958 cm^{-1} .

Intensidade Relativadas bandas						
Picos		PCM	PC/GO 0.1	PC/GO 0.3	PC/RGO 0.1	PC/RGO 0.3
1770	C=O	3,75	3,51	2,84	1,36	2,28
1218	C-O	6,62	6,38	5,20	2,73	4,32
1184	C-O	7,06	6,49	5,50	2,82	4,43
1156	C-O	7,98	7,51	6,20	3,33	5,18

Por meio dos valores obtidos de IR da banda referente a C=O, observa-se que o

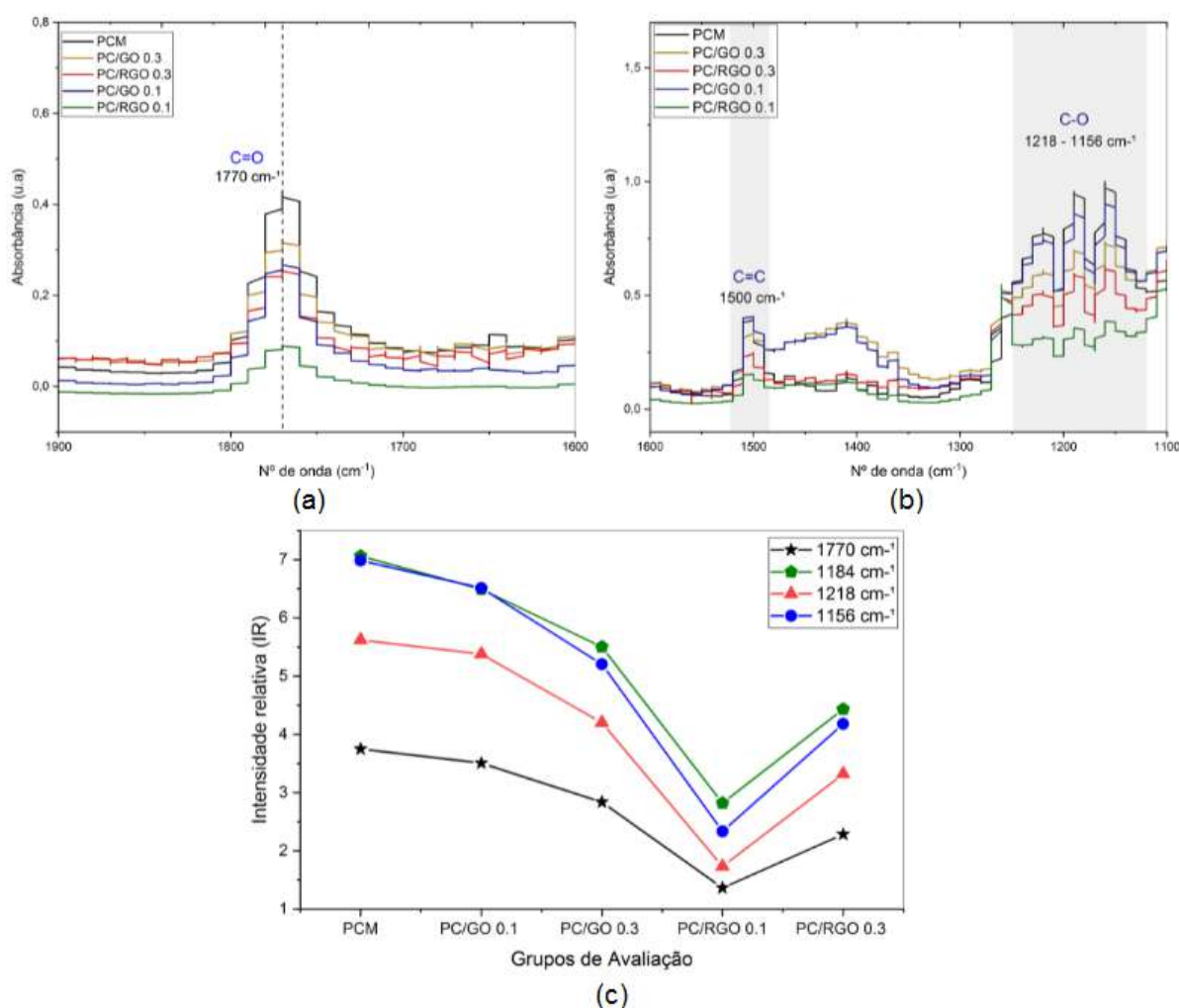


Figura 37 – Espectros normalizados de FTIR para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, nas regiões em 1770 cm⁻¹ (a) e na região em 1156-1218 cm⁻¹ (b). Gráfico obtido para a intensidade relativa (IR) das bandas estudadas (c).

conteúdo de grupamentos carbonila para os nanocompósitos é menor em relação ao grupo controle, PCM. Os valores indicam cisão dos grupamentos C=O atribuídos à quebra de cadeias durante o processo de mistura por fusão. Também é observada a cisão de carbonatos (C-O) originários da matriz de PC, vista pela redução de intensidade das bandas, na região espectral entre 1218 e 1556 cm⁻¹ (Figura 37-b). Os valores de IR sugerem que o processamento por mistura de fusão promoveu degradação dos nanocompósitos por meio de forças cisalhantes geradas pelas duplas roscas durante o processo termomecânico, e/ou hidrólise dos compostos durante o seu processamento. Neste caso, a hidrólise é passível de ocorrer no processo de extrusão, caso a pré-secagem dos masterbatch não seja eficaz na remoção de umidade (H₂O) adsorvida na superfície do composto a ser processado (107). A cisão promovida por estas possíveis degradações podem comprometer o desempenho mecânico final dos nanocompósitos estudados.

4.3.2 Espectroscopia RAMAN

Devido a possível interação de empilhamento $\pi - \pi$ promovida pelas forças de cisalhamento durante o processo de mistura por fusão, sugerida na análise de FTIR, foi realizada a análise de Raman para os nanocompósitos formulados com 0,3% em peso de óxido de grafeno (PC/GO 0.3) e óxido de grafeno reduzido (PC/RGO 0.3). Segundo Chen et al.(76), Natarajan, Bajaj e Aravindan(80) e Shen et al.(14), na análise de Raman, este tipo de interação pode ser observada por meio do deslocamento da banda G para comprimento de ondas maiores após o processo de mistura por fusão. De acordo com Shen et al. (2013), a mistura por fusão ou de cisalhamento tende a aumentar a formação e a interação de empilhamento $\pi - \pi$ pois propicia a aproximação dos orbitais π presentes nos anéis benzeno do policarbonato com aqueles presentes nos anéis do GO e RGO, reduzindo a distância orbital entre nanocarga-matriz.

Na Figura 38 estão apresentados os espectros normalizados [0-100] obtidos por Raman para os nanocompósitos formulados com 0,3% em peso de óxido de grafeno (PC/GO 0.3) e de RGO (PC/RGO 0.3).

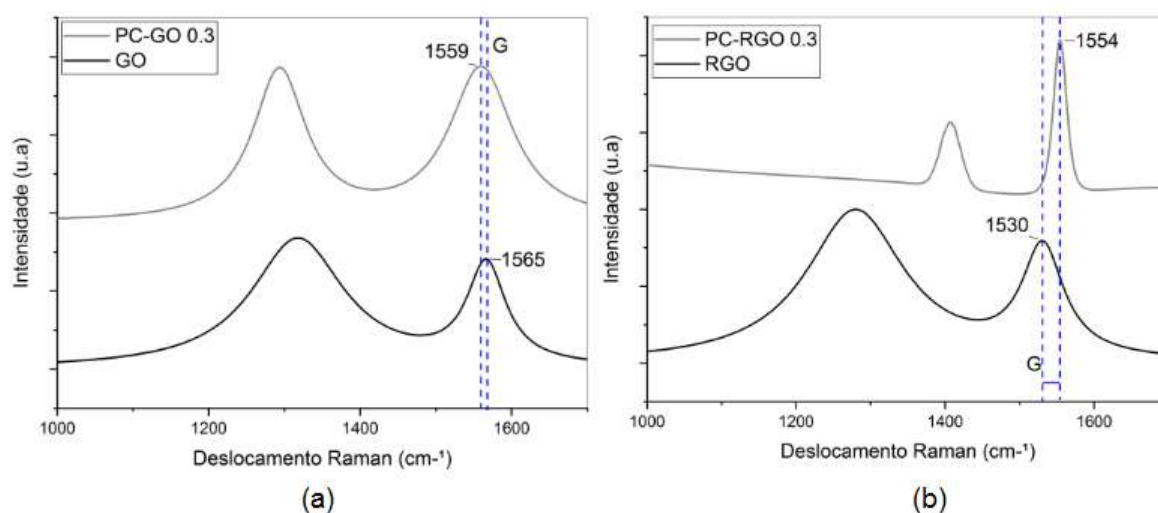


Figura 38 – Deslocamento Raman para os nanocompósitos PC/GO 0.3 (a) e PC/RGO 0.3 (b), ambos comparados com os espectros obtidos para o GO e RGO.

Na Figura 38-a são mostrados os espectros Raman para o GO e para o nanocompósito PC/GO 0.3. Observa-se que a banda G para o nanocompósito PC/GO 0.3 deslocou-se para comprimento de onda (λ) menor, comparado ao GO após mistura por fusão. Por outro lado, na Figura 38-b nota-se que o nanocompósito PC/RGO 0.3 apresentou maior valor de λ em relação ao GO reduzido (RGO). Os resultados sugerem a ocorrência de interação de empilhamento $\pi - \pi$ entre os grafenos e os anéis aromáticos do polímero, visto pelos deslocamentos da banda G; observando maiores valores de deslocamento para o grupo PC/RGO 0.3. De acordo com Chen et al.(76), Natarajan, Bajaj e Aravindan(80),

Lago et al.(16) e Su et al.(79), o deslocamento da banda G é atribuído à transferência de elétrons entre as regiões sp^2 do GO e/ou RGO com os anéis benzênicos do PC acarretada pela aproximação de seus orbitais, possivelmente provocada pelo alongamento da cadeia do PC sob as fortes forças de cisalhamento geradas no processamento por extrusão. Na Figura 39 é mostrado uma representação esquemática da ocorrência deste tipo de interação não-covalente, proposto e adaptado de Shen et al.(14).

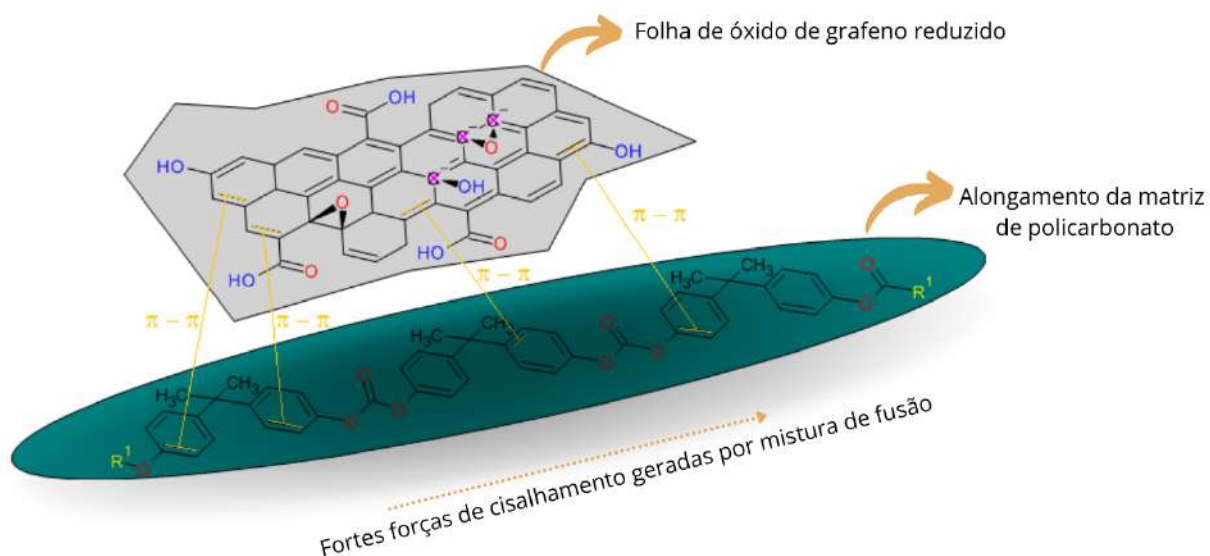


Figura 39 – Representação esquemática da interação de empilhamento $\pi-\pi$ gerada durante o processamento por extrusão.

Adaptado com a permissão de Shen et al.(14).

4.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Na Figura 40 são mostradas as curvas de TGA obtidas para os nanocompósitos estudados, sobrepostas à curva do policarbonato, PCM. Os valores das temperaturas de onset (T_0) e de máxima decomposição (T_d) são mostrados na Tabela 9.

Os resultados mostraram que a estabilidade térmica do policarbonato (PCM) não foi significativamente afetada após inserção das nanopartículas de GO e RGO. As curvas sobrepostas na FIG.4.15 mostram uma inflexão na região de 470 - 520 °C para todas as condições estudadas. Esta decomposição pode ser atribuída principalmente à flexão de grupos hidrocarbonetos (C-H) e carbonilas presentes na estrutura do PCM (102) somados a perda mássica de carbonos instáveis retidos nas estruturas do GO e RGO (118), visto na seção 4.2.4. Este sinergismo evidencia uma boa interação interfacial dos flakes de GO e/ou RGO com a matriz de policarbonato, como observado por Shen et al.(14) Lee e Kim(13) Mahendran et al.(15) e Gedler et al.(22).

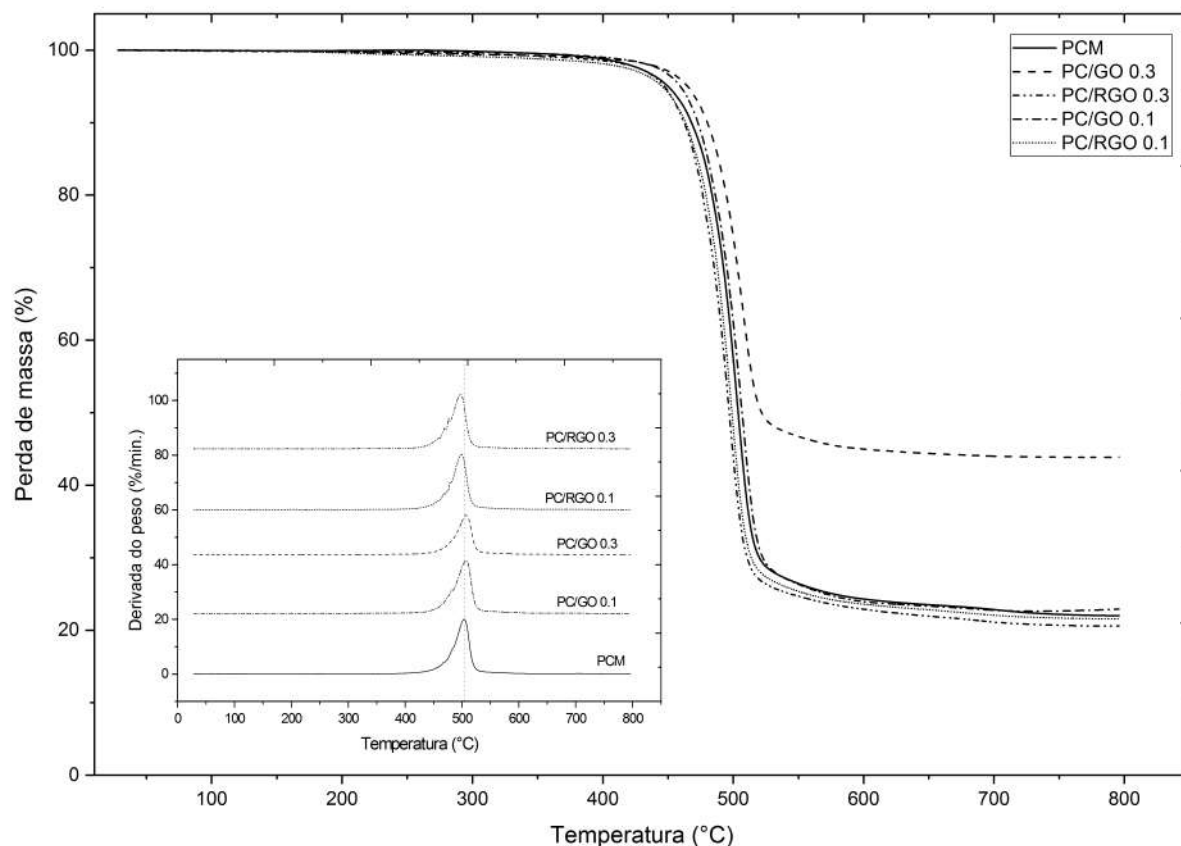


Figura 40 – Termogramas obtidos para todos os grupos de avaliação.

Tabela 9 – Valores obtidos da decomposição térmica para todos os grupos de avaliação.

Grupos de avaliação	Perda de massa (%)		Temperatura (°C)	
	Total	Resíduo	T ₀	T _d
PCM	78,0	22,0	478,7	503,5
PC/GO 0.1	77,1	22,9	480,3	506,5
PC/GO 0.3	56,1	43,9	482,6	507,3
PC/RGO 0.1	78,5	21,5	474,7	499,0
PC/RGO 0.3	79,4	20,6	471,9	497,0

De modo geral, observa-se que os nanocompósitos reforçados com óxido de grafeno (GO), apresentou melhor estabilidade térmica do que àqueles reforçados com a sua redução, RGO. Os valores de T₀ indicam que a maior interação entre os flakes de GO com a matriz de policarbonato, possivelmente está relacionada ao maior conteúdo de defeitos estruturais (grupos oxigenados) na estrutura do GO, consequenciando, o retardo da temperatura inicial de decomposição do composto.

4.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As curvas de DSC de primeiro e segundo aquecimento para os nanocompósitos PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, são apresentadas nas Figuras 41, 42, 43 e 44. Para todas as condições estudadas, a história térmica dos nanocompósitos (visto pela primeira curva de aquecimento) não revelam regiões/picos de entalpia que caracterizam uma possível cristalinidade dos materiais. As curvas de segundo aquecimento para todas as condições estudadas mostraram que a inserção de 0,1 e 0,3 wt.% das nanopartículas de GO na matriz de PC, não afetaram a temperatura de transição vítrea (T_g) do composto quando comparados ao grupo controle PCM, T_g igual a 132 °C (Figuras 41 e 42).

Por outro lado, a inserção do óxido de grafeno reduzido (RGO) acarretou uma ligeira diminuição da T_g quando comparados aos demais grupos (PCM, PC/GO 0.1e PC/GO 0.3). Sugere-se que a natureza apolar do RGO (vista por FTIR) dificulta a interação com a matriz de policarbonato, visto que, ligações intermoleculares fortes são improváveis de acontecer no sistema, sugerido na análise de FTIR. Sendo assim, a mobilidade das cadeias pode ter sido afetada, não significativamente, pelas interações não covalentes de empilhamento $\pi - \pi$ (visto por Raman) geradas entre as regiões apolares (anéis aromáticos) presentes nas folhas de RGO e matriz de policarbonato (83). Corroborando com Schodek, Ferreira e Ashby(53), os quais apontam que se a interação entre as nanopartículas e a matriz for fraca, forças de van der Waals, normalmente observa-se uma depressão da T_g .

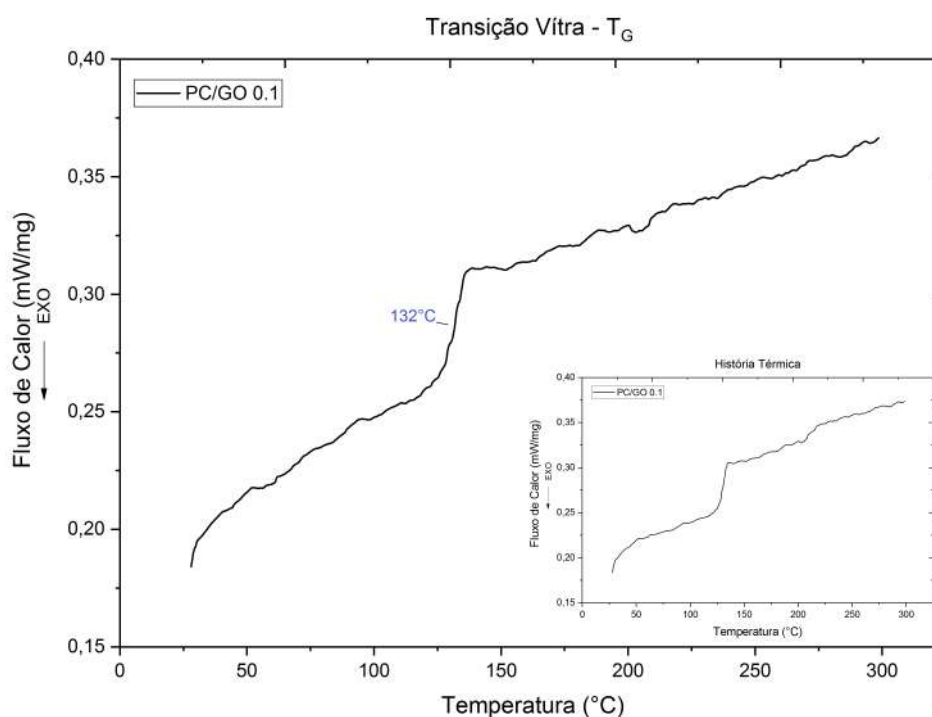


Figura 41 – Curvas de DSC de 1º e 2º aquecimento para o nanocompósito PC/GO 0.1.

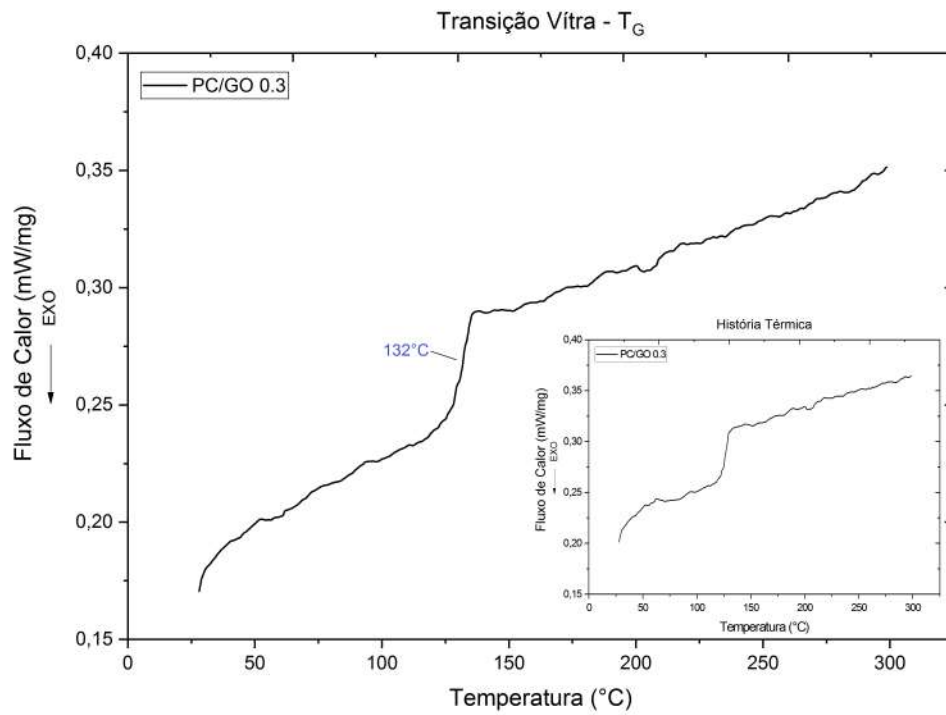


Figura 42 – Curvas de DSC de 1º e 2º aquecimento para o nanocompósito PC/GO 0.3.

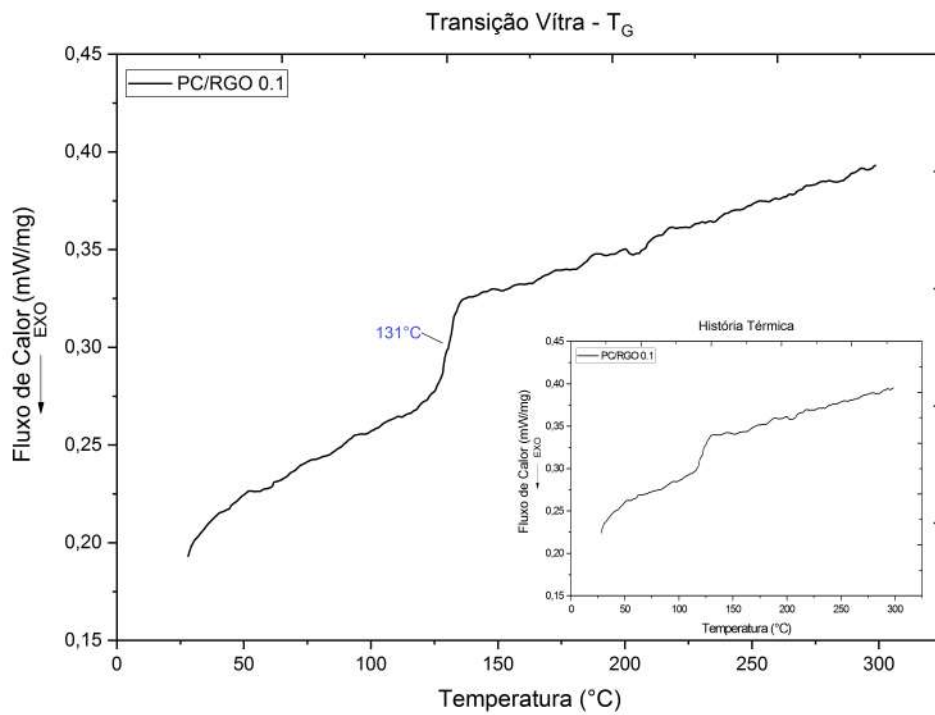


Figura 43 – Curvas de DSC de 1º e 2º aquecimento para o nanocompósito PC/RGO 0.1.

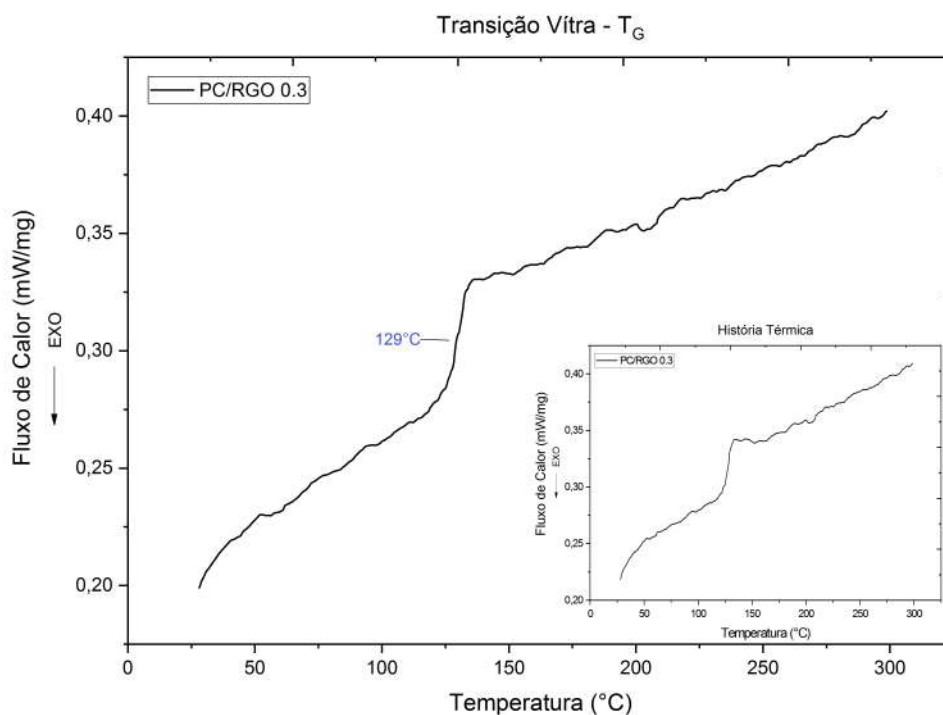


Figura 44 – Curvas de DSC de 1^o e 2^o aquecimento para o nanocompósito PC/RGO 0.3.

4.3.5 Difração de raios-X

Na Figura 45 são apresentados os difratogramas normalizados para os nanocompósitos PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, comparados ao grupo controle PCM. Pode-se observar picos característicos no ângulo 2θ , $37,87^\circ$, $44,19^\circ$, $64,49^\circ$ e $77,68^\circ$, correspondentes ao porta amostra de alumínio, Apêndice A, desconsiderados na análise.

Como observado para o grupo PCM, os difratogramas para os nanocompósitos apresentam halos amorfos na mesma região angular 2θ (79), com uma reflexão angular em $17,9^\circ \pm 0,29$ para todas as condições de estudo, sendo atribuídos principalmente aos planos cristalográficos (201) e (020) da estrutura monoclínica do policarbonato (79) (113) (121) (77). Diferentemente do PCM, os nanocompósitos apresentaram uma reflexão na região em 2θ igual a $24,4^\circ \pm 0,62$ (FIG.4.22), indicando uma interação e acoplamento das nanopartículas de GO e RGO na matriz de policarbonato, e conseqüentemente, induzindo alguma orientação na fase amorfa do PC (77) (120) (123) (124). Os valores obtidos em DRX corroboram com a análise de DSC, para a qual não foram observadas regiões de entalpia para nenhuma condição estudada, indicando que os nanocompósitos produzidos são predominantemente amorfos, assim como a matriz de policarbonato (PCM).

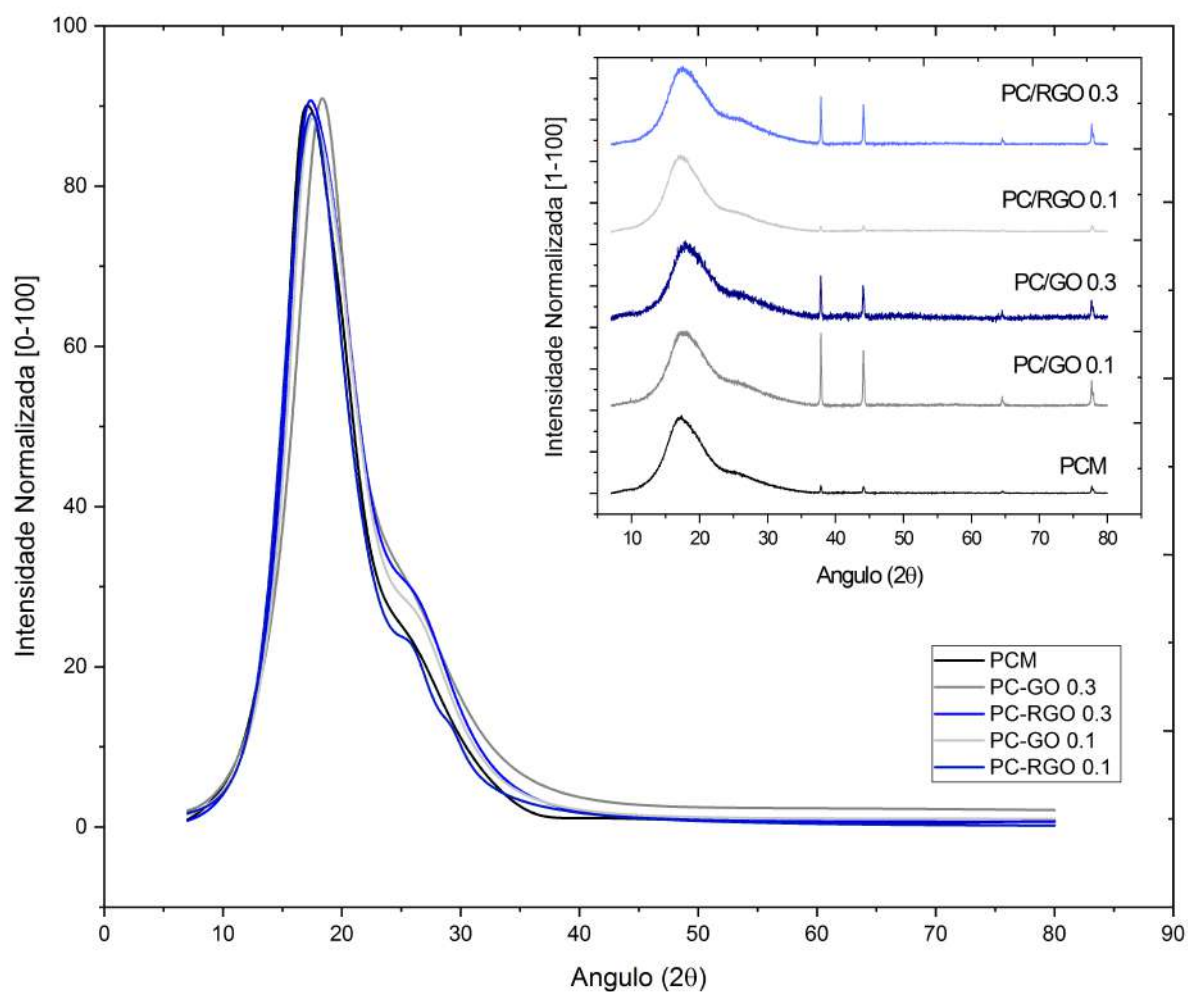


Figura 45 – Difratogramas normalizados para todos os grupos avaliados: PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A dispersão dos flakes de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) na matriz de policarbonato foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) objetivando analisar a forma com que as partículas bidimensionais se acoplaram na matriz após serem processadas na extrusora e conformadas na prensa térmica. Para tal, as amostras foram fraturadas criogenicamente, para que não houvesse deformação dos flakes na matriz. Para comparação, na Figura 46 é mostrada a micrografia para a superfície de fratura do PCM com magnificação de 1000 e 5000x. Pode-se observar que a superfície fraturada é predominantemente lisa.

Na Figura 47 são mostradas as imagens de MEV obtidas para os nanocompósitos formulados com 0,1 e 0,3% em peso de óxido de grafeno (GO) na matriz de policarbonato, PC/GO 0.1 (47-a) e PC/GO 0.3 (47-b). As superfícies de fratura revelam a incorporação

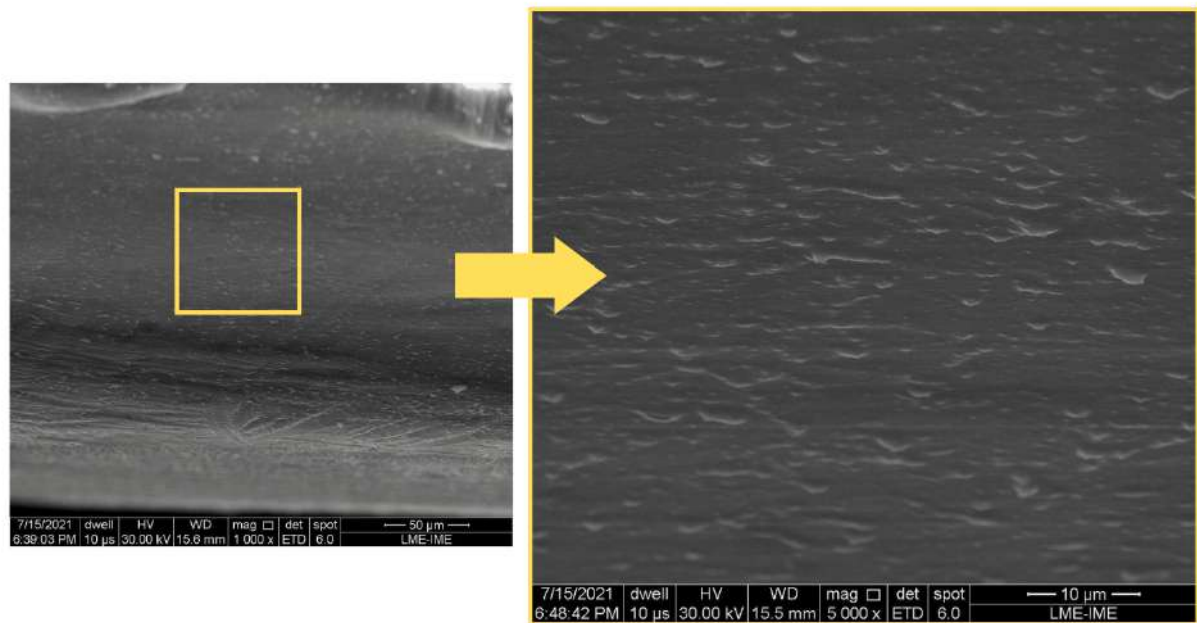


Figura 46 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície de fratura do policarbonato reciclado, PCM. Magnificação de 1000 e 5000 x.

do GO em forma de “véu de noiva” entre as cadeias da matriz de PC. Esta conformação bidimensional possibilita um melhor ajuste mecânico entre a interface nano carga-matriz, podendo melhorar a tenacidade à fratura do material em função da taxa de deformação aplicada, se comparado ao grupo PCM (125).

Por outro lado, nas Figuras 48-a e 48-b, observa-se que as folhas de RGO tendem a enrolar e aglomera-se ao longo da matriz de policarbonato, formando predominantemente clusters ao invés de “véus” (Figuras 48-b). Também nota-se uma dispersão mais homogênea dos flakes de RGO (Figuras 48-b), comparada aos grupos PC/GO; atribuída principalmente ao processo de ultrassom empregado durante a síntese dos nanocompósitos. A quebra e dispersão dos flakes de RGO geradas por ultrassom pode promover melhora na dissipação de energia, e em consequência, a tenacidade dos sistemas PC/RGO pode aumentar em função da taxa de deformação aplicada durante eventos dinâmicos.

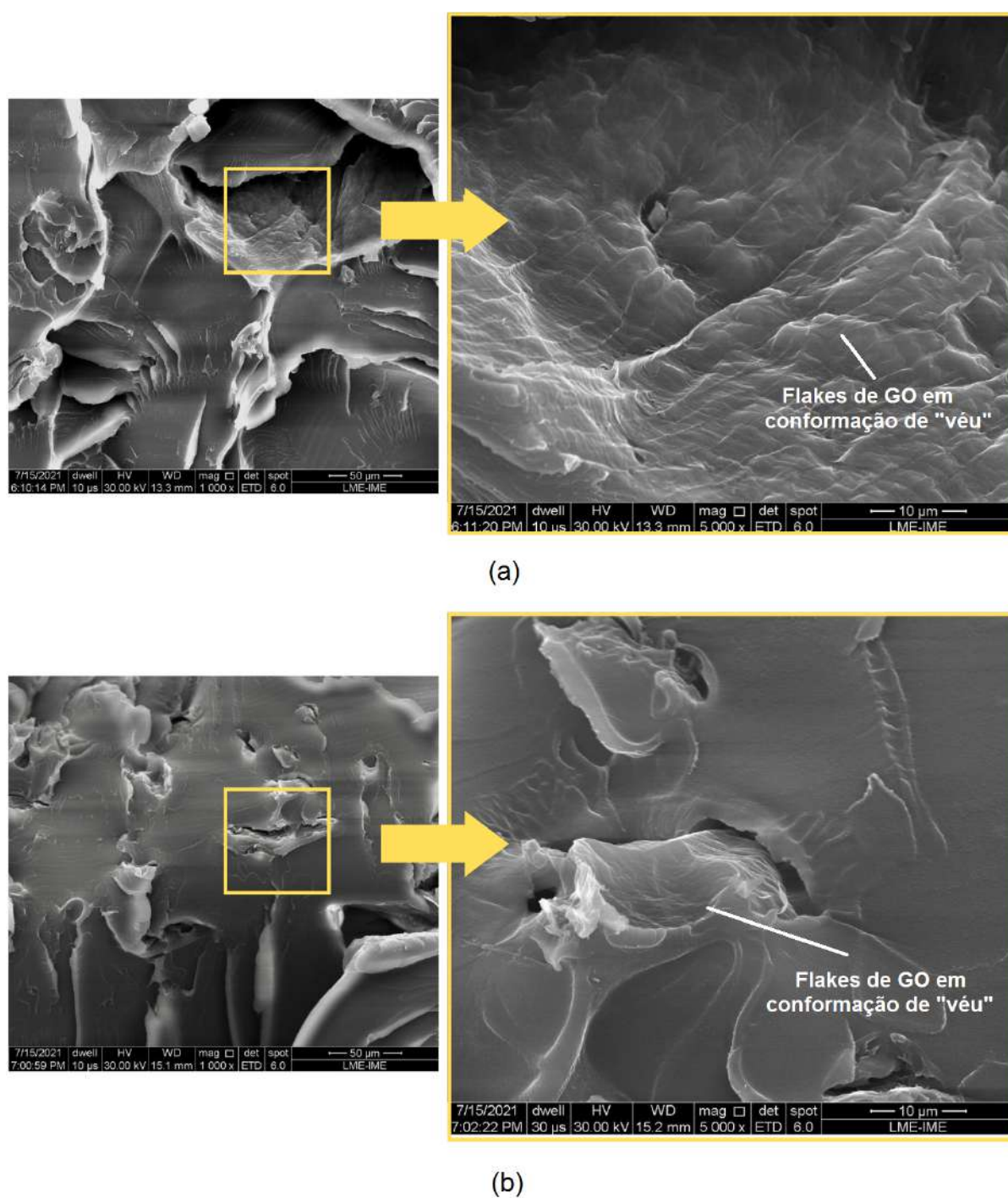


Figura 47 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície de fratura dos nanocompósitos PC/GO 0.1 (a) e PC/GO 0.3 (b). Magnificação de 1000 e 5000 x.

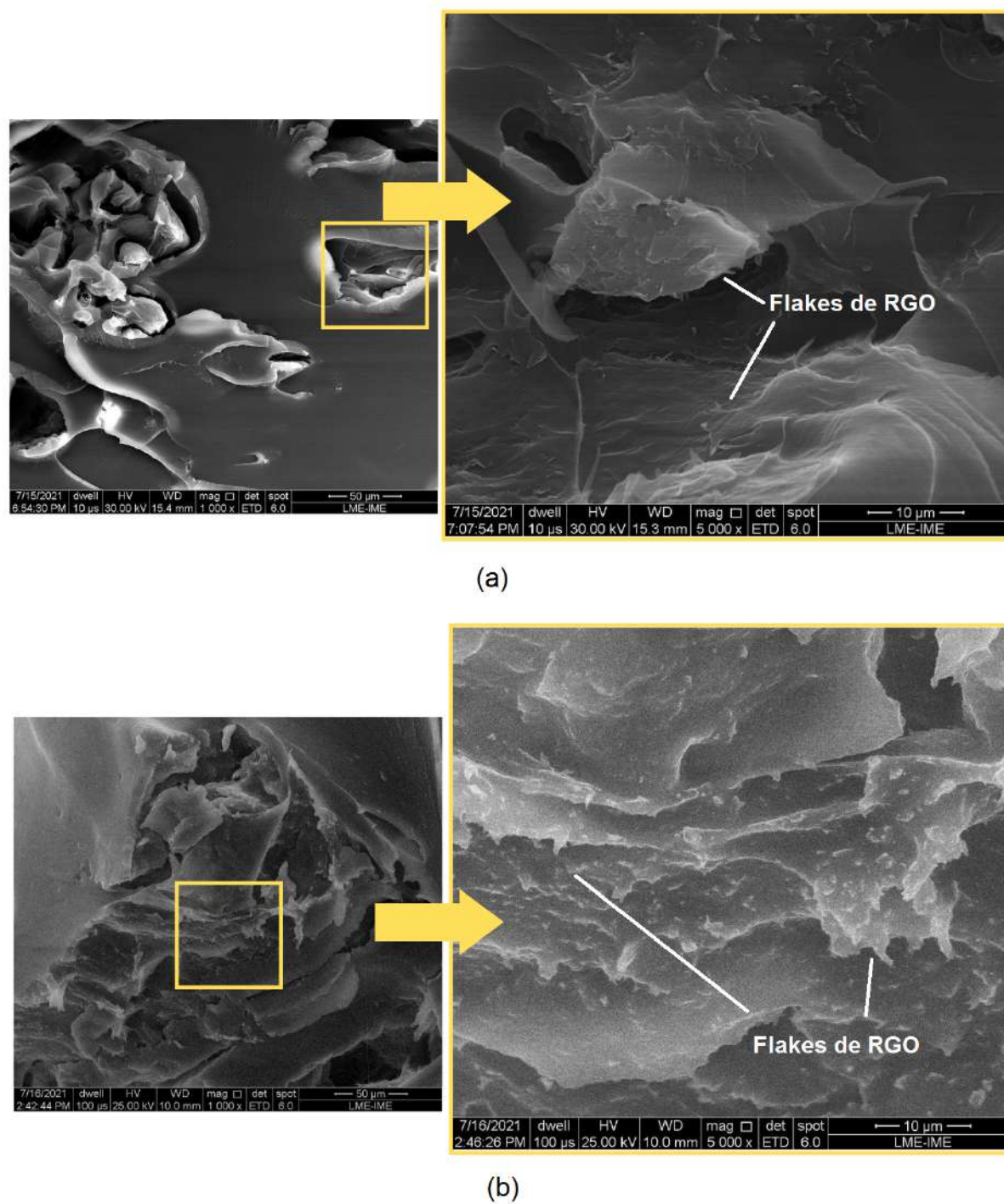


Figura 48 – Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para a superfície de fratura dos nanocompósitos PC/RGO 0.1 (a) e PC/RGO 0.3 (b). Magnificação de 1000 e 5000 x.

4.3.7 Ensaio de dureza Rockwell

Na Figura 49 e Tabela 10 são apresentados os valores médios de dureza Rockwell M para o polycarbonato Makrolon® reciclado - PCM, bem como, para os nanocompósitos PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3.

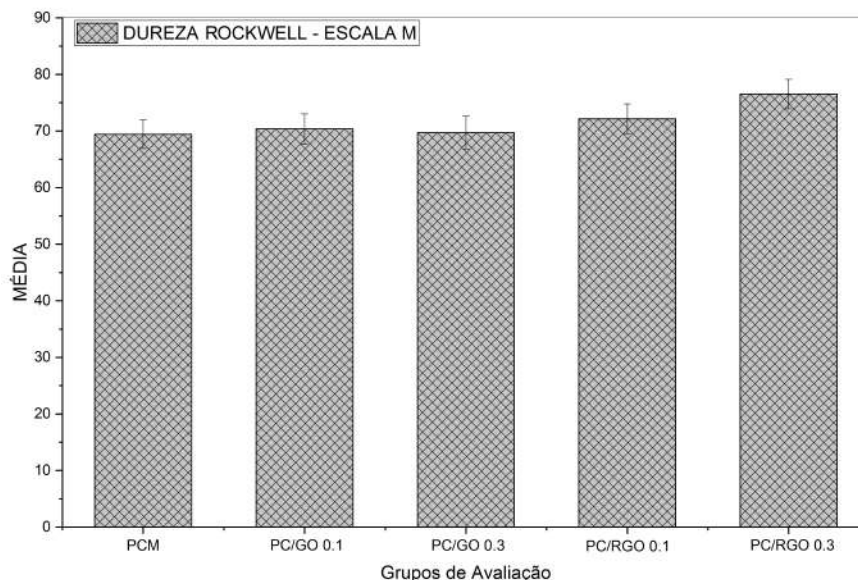


Figura 49 – Gráfico de barras comparativo das médias de Dureza Rockwell M.

Tabela 10 – Valores médios de dureza Rockwell M.

Grupos de Avaliação	Dureza Rockwell - Escala M
PCM	M 69,4 ± 2,54
PC/GO 0.1	M 70,4 ± 2,67
PC/GO 0.3	M 69,7 ± 2,89
PC/RGO 0.1	M 72,2 ± 2,64
PC/RGO 0.3	M 76,5 ± 2,60

O PCM apresentou valor próximo ($M 69,4 \pm 2,54$) a aquele fornecido pela empresa por meio do datasheet, M 70 (Quadro 2). Neste caso, assumiu-se que a reciclagem do PC não afetou significativamente a sua dureza quando comparado ao material/placa produzido com o polímero virgem.

Em relação aos nanocompósitos formulados, nota-se um ligeiro aumento da dureza após inserção dos diferentes percentuais de RGO adicionados na matriz polimérica (Tabela 10). Para os grupos PC/GO 0.1 e PC/GO 0.3, não foi vista diferença nos valores de dureza. A melhora nos valores de dureza dos nanocompósitos PC/RGO, pode ser atribuída às interações atrativas (vistas anteriormente em FTIR e Raman) entre as nanopartículas de GO e RGO com a matriz de polycarbonato (126), somada a uma melhor dispersão dos flakes na matriz, como visto na análise de MEV. A possível degradação termomecânica, vista pela

cisão dos grupos C=O e C-O na análise de FTIR, pode ter promovido uma maior rigidez nos compostos, contribuindo também para o aumento da dureza dos nanocompósitos em relação ao grupo PCM.

Assim sendo, para avaliar se a inserção das nanopartículas influenciou significativamente na dureza do PC, fez-se o uso das análises estatísticas de variância (ANOVA) e teste de Tukey (Apêndice D). Para o nível de significância de 5%, a ANOVA (Tabela 16) apontou que um ou mais grupos apresentaram valores médios de dureza diferentes, significativamente entre si. Para identificar qual (is) grupo (s) apresentou diferença significativa entre os valores médios de dureza Rockwell M, aplicou-se o teste de Tukey com nível de significância de 95%. A análise estatística de Tukey (Tabela 17) revelou que o grupo PC/RGO 0.3 apresentou significativamente maiores valores ($M 76,5 \pm 2,60$) comparados aos demais grupos estudados, PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3 e PC/RGO 0.1. Em relação ao polímero reciclado PCM, a inserção de 0,3% em peso de óxido de grafeno reduzido na matriz de PC (PC/RGO 0.3) gerou um aumento significativo de 10,2% na dureza do composto.

4.3.8 Ensaio quase-estático por compressão

Na Figura 50 são apresentadas as curvas sobrepostas de tensão-deformação obtidas em compressão e em duas taxas de deformação ($0,02$ e $0,1 \text{ s}^{-1}$) para todos os grupos de avaliação. No Apêndice E são mostradas separadamente as curvas para cada grupo de avaliação. Os valores obtidos para tensão de escoamento (σ_y), módulo de elasticidade e tenacidade à compressão (para deformação de 70%), são mostrados nas Tabelas 11 e 12.

Pode-se observar que as curvas de tensão-deformação para o grupo PCM e para nanocompósitos PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, possuem após o escoamento uma larga região de encruamento (deformação a frio), atribuída ao escoamento por bandas de cisalhamento na matriz de PC, na qual as tensões que atuam durante o evento de compressão inibem a propagação e o escoamento de microfissuras no meio (11) (127) (128).

Os valores tabelados revelam que o policarbonato após reciclagem por termomoldagem, PCM, apresentou um aumento da tensão de escoamento com a taxa de deformação, $90,19 \pm 1,64 \text{ MPa}$ ($0,02 \text{ s}^{-1}$) e $94,15 \pm 1,41 \text{ MPa}$ ($0,1 \text{ s}^{-1}$), indicando que o policarbonato após reciclagem manteve suas características de sensibilização a taxa de deformação; redução da mobilidade das cadeias (9) possivelmente relacionada a movimentações das relaxações do tipo γ que podem ocorrer quando o PC é submetido a diferentes taxas de deformação em temperatura ambiente (89) (90). Os valores de módulo de elasticidade à compressão para o PCM sujeito a diferentes taxas de deformação também aumentaram em relação com o aumento da taxa de deformação. Por outro lado, observa-se que a tenacidade do PCM diminuiu com o aumento da taxa de deformação, possivelmente atribuído a uma

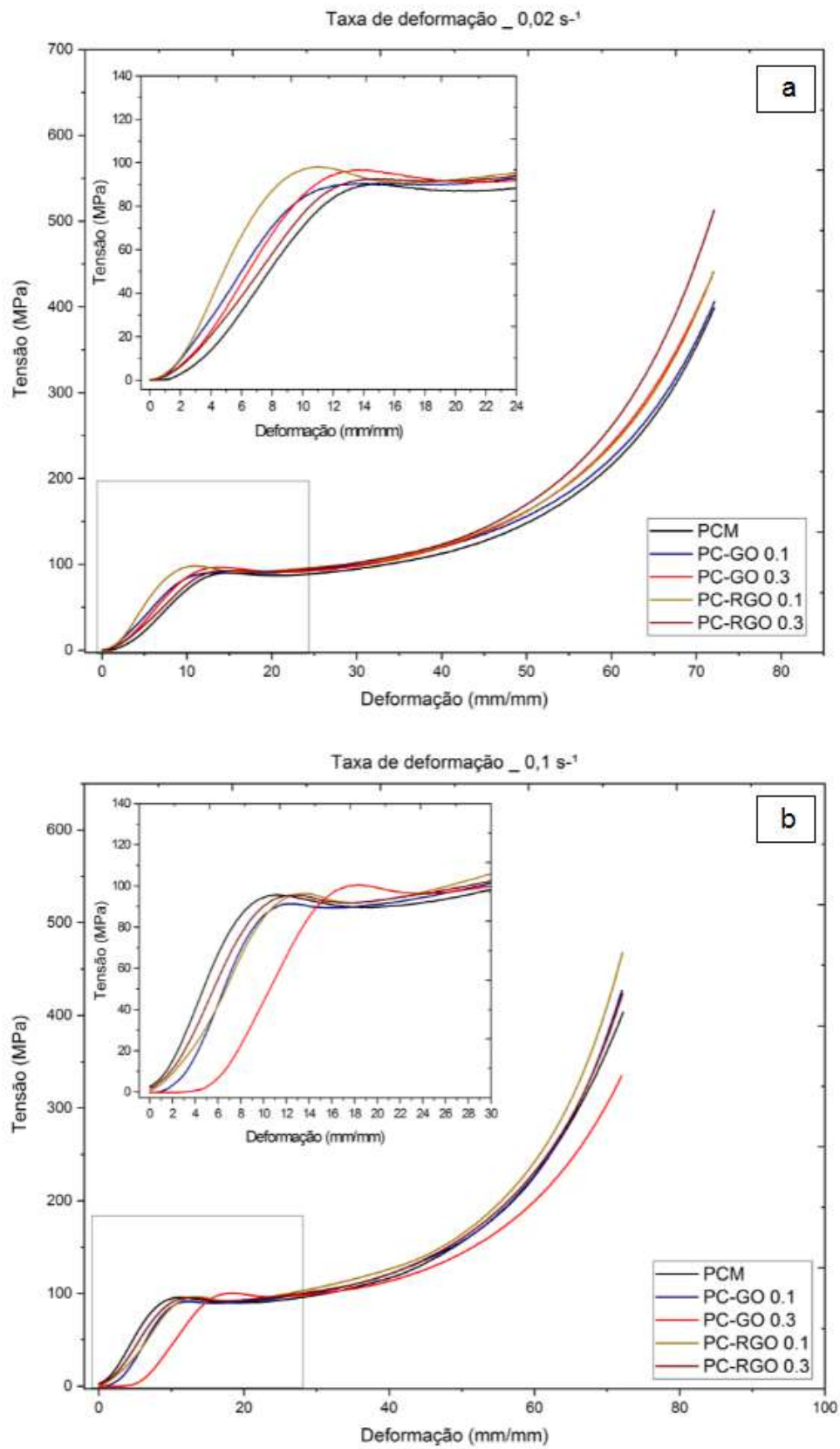


Figura 50 – Curvas de tensão-deformação para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3; (a) curvas obtidas em taxa igual a 0,02 s⁻¹ e (b) curvas obtidas em taxa igual a 0,1 s⁻¹.

decomposição do PC durante o seu processamento a 280°C (14), como sugerido na análise de FTIR.

Tabela 11 – Valores médios obtidos das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de compressão para taxa de deformação de 0,02 s⁻¹.

Grupos	Taxa de deformação 0,02 s⁻¹		
	σ_y (MPa)	Módulo à compressão (MPa)	Tenacidade (J/cm ³)
PCM	90 ± 1,64	1175 ± 199	8968 ± 66,6
PC/GO 0.1	92 ± 5,56	1397 ± 317	8430 ± 345
PC/GO 0.3	96 ± 0,31	1175 ± 87,8	8711 ± 420
PC/RGO 0.1	94 ± 1,72	1369 ± 139	9028 ± 267
PC/RGO 0.3	95 ± 2,58	1216 ± 119	10066 ± 1347

Tabela 12 – Valores médios obtidos das propriedades mecânicas obtidas no ensaio de compressão para taxa de deformação de 0,1 s⁻¹.

Grupos	Taxa de deformação 0,1 s⁻¹		
	σ_y (MPa)	Módulo à compressão (MPa)	Tenacidade (J/cm ³)
PCM	94 ± 1,41	1355 ± 54,48	8352 ± 343
PC/GO 0.1	90 ± 3,33	1160 ± 142,9	8190 ± 989
PC/GO 0.3	102 ± 2,37	1154 ± 82,92	8327 ± 363
PC/RGO 0.1	96 ± 0,63	1274 ± 137,9	8945 ± 192
PC/RGO 0.3	98 ± 2,08	1231 ± 111,7	8853 ± 873

Para verificar se houve diferença significativa entre os valores obtidos para a tensão de escoamento (σ_y), módulo de elasticidade e tenacidade para os nanocompósitos (PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3) em relação ao grupo PCM, Figura 51, fez-se o uso das análises estatísticas de variância (ANOVA) e teste de Tukey (Apêndice F).

Para os nanocompósitos ensaiados sob a taxa de deformação de 0,02 s⁻¹, pode-se observar que os valores médios de tensão de escoamento (Figura 51-a) e módulo de elasticidade (Figura 51-b) foram ligeiramente maiores em relação ao grupo PCM. Esta fração melhora na tensão de escoamento e no módulo de elasticidade dos nanocompósitos, pode ser atribuída a um resultado global de uma interação interfacial aprimorada e a degradação do compósitos induzidos pela mistura por fusão (14). Por outro lado, nota-se um pequeno decréscimo da tenacidade dos nanocompósitos PC/GO 0.1 e PC/GO 0.3, comparados ao PCM (Figura 51-c), possivelmente atribuído a degradação do composto durante processamento por extrusão. Já os grupos PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 tiveram um ligeiro aumento da tenacidade de até 12,24% para o maior conteúdo de RGO incorporado na matriz de PC (PC/RGO 0.3). A maior dispersão dos flakes de RGO (visto por MEV) em sinergia com a maior quantidade de interações interfaciais entre a matriz e a carga (sugerido por Raman), podem ter contribuído para esta melhora na tenacidade dos compostos PC/RGO.

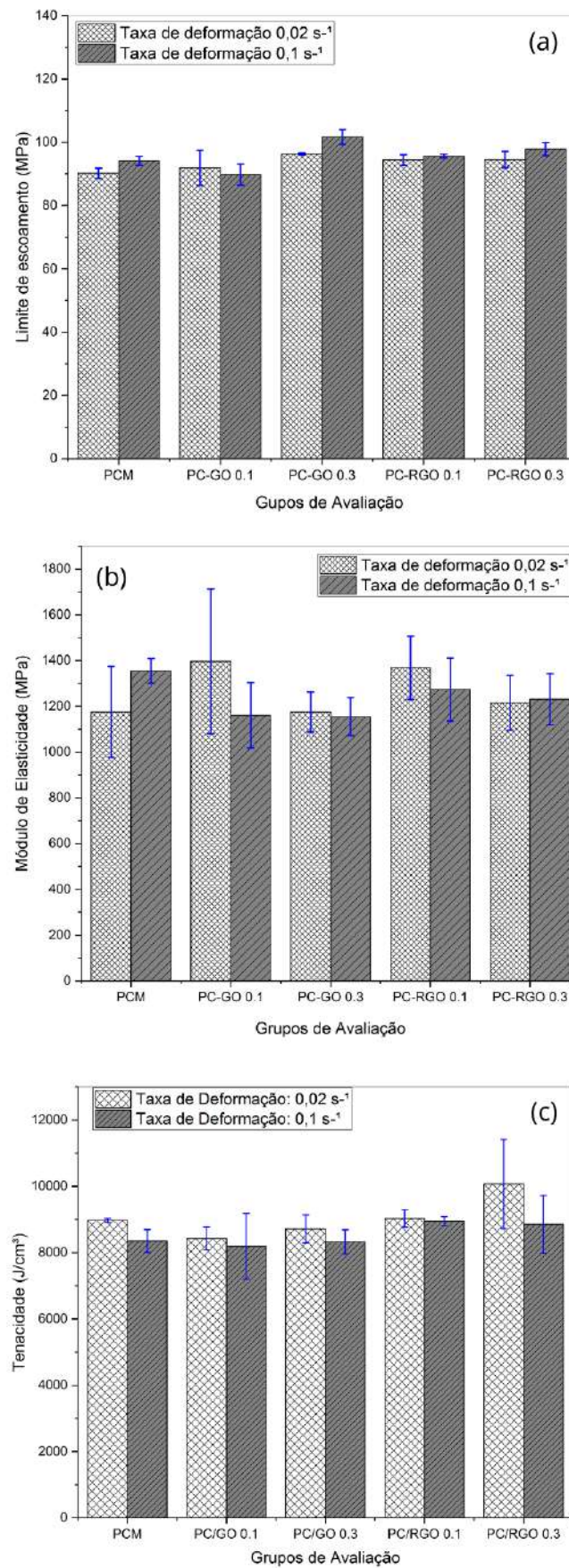


Figura 51 – Gráficos de barras plotados para os valores calculados de Limite de escoamento (a), módulo de elasticidade (b) e tenacidade (c).

Todavia, as análises de ANOVA (Apêndice F) mostraram que não há uma diferença significativa (com de significância de 5%) entre os valores médios de tensão de escoamento (Tabela 18), módulo de elasticidade (Tabela 21) e tenacidade (Tabela 23), entre os grupos dos nanocompósitos PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3; bem como, não houve diferença significativa quando comparados ao grupo controle PCM.

Quando sujeitos à taxa de deformação de $0,1 \text{ s}^{-1}$, os nanocompósitos também apresentaram ligeiros aumentos (exceção do grupo PC/GO 0.1) no limite de escoamento, comparados ao grupo PCM (Tabela 19). A análise de variância indicou que os valores médios de σ_y apresentaram uma ou mais diferenças significativas entre suas médias, com nível de significância de 5%. Para identificar entre os grupos avaliados quais tiveram diferença significativa entre os valores médios de $\sigma_{y(0,1s^{-1})}$, aplicou-se o teste de Tukey, com nível de significância de 95% (Tabela 20). A análise de Tukey revelou que os valores médios de tensão de escoamento ($\sigma_{y(0,1s^{-1})}$) para o grupo PC/GO 0.3 ($101,64 \text{ MPa} \pm 2,37$) são significativamente maiores quando comparado aos grupos PCM ($94,15 \text{ MPa} \pm 1,41$), PC/GO 0.1 ($89,78 \text{ MPa} \pm 3,33$) e PC/RGO 0.1 ($95,64 \text{ MPa} \pm 0,63$). A análise estatística de Tukey também apontou que o grupo PC/GO 0.1, apresentou significativamente menores valores de σ_y quando comparado aos grupos PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1, e PC/RGO 0.3 ($97,82 \text{ MPa} \pm 2,08$), mas não, comparado ao grupo PCM.

Os valores de σ_y encontrados na presente pesquisa são relativamente maiores aos encontrados por Majzoubi, Malek-Mohammadi e Payandehpeyman(9) para mesma taxa de deformação ($0,1 \text{ s}^{-1}$). Para nanocompósitos formulados com polímero virgem (PC) e óxido de grafeno em concentrações de 0.3%, 0.6% e 0.9% em peso, os pesquisadores reportaram uma melhora no limite de escoamento de até 6,4% para os nanocompósitos reforçados com 0.6 wt.% de GO ($80,56 \text{ MPa}$) em relação aos valores encontrados para o PC ($75,72 \text{ MPa}$). Para a concentração de 0,3 wt.%, Majzoubi, Malek-Mohammadi e Payandehpeyman(9) reportaram uma melhora na σ_y de aproximadamente 3,7% ($78,52 \text{ MPa}$) comparado ao PC. Na presente pesquisa, é reportada uma melhora significativa na $\sigma_{y(0,1s^{-1})}$ de até 7,96%, para a mesma concentração de GO na matriz de policarbonato (PC/GO 0.3). Quando reforçado com RGO na mesma concentração (0,3 wt%), o desempenho dos nanocompósitos PC/RGO 0.3 é semelhante ao reportado pelos pesquisadores supracitados, com uma melhora de até 3,8% na tensão de escoamento ($\sigma_{y(0,1s^{-1})}$), comparada ao grupo PCM.

Em relação aos valores médios de módulo de elasticidade obtidos para os nanocompósitos ensaiados sob a taxa de deformação de $0,1 \text{ s}^{-1}$, observa-se um decréscimo do módulo de elasticidade para todos os grupos, comparados ao PCM (Figura 51-b). Sugere-se que a leve diminuição dos módulos de elasticidade está atrelada a degradação termomecânica dos compostos. Todavia, a análise ANOVA (Tabela 22) mostrou que não há diferença significativa (nível de significância de 5%) entre os valores médios de módulo elástico para os nanocompósitos e PCM. Uma ligeira diminuição dos valores médios de tenacidade também

foi observada para os nanocompósitos PC/GO 0.1 e PC/GO 0.3 ensaiados sob taxa de $0,1 \text{ s}^{-1}$ (Figura 51-c); possivelmente atribuído a degradação termomecânica dos compostos. Assim, como para a taxa de $0,02 \text{ s}^{-1}$, observa-se um ligeira melhora na tenacidade dos nanocompósitos formulados com 0,1 e 0,3 em peso de RGO, com uma melhor de até 6%. A análise ANOVA (Tabela 24) apontou que não há diferença significativa entre as médias calculadas, com nível de significância de 5%.

De modo geral, os grupos formulados com 0,1 e 0,3 % em peso de RGO, apresentaram melhor desempenho mecânico comparado ao PCM. Todavia, assim como Shen et al.(14), os resultados demonstraram que a produção dos nanocompósitos por mistura por fusão, não tem impacto significativo sobre as propriedades mecânicas dos nanocompósitos formulados. A mistura dos materiais fundidos não só melhorou a interação interfacial entre matriz e cargas, mas também induziu a degradação dos compostos, limitando significativamente o seu desempenho.

4.3.9 Ensaio Dinâmico compressivo – Barra de Pressão Hopkinson

Na Figura 52 são mostradas as curvas de tensão-deformação dinâmica obtidas para os grupos PCM, PC-GO 0.1, PC-GO 0.3, PC-RGO 0.1 e PC-RGO 0.3, sujeitos a três diferentes taxas de deformação: 2200 s^{-1} , 3200 s^{-1} e 4200 s^{-1} . Além das curvas de tensão-deformação verdadeira, as curvas de taxa de deformação *versus* tempo para cada grupo de estudo avaliado, são mostradas no Apêndice G.

Pode-se observar que análogo ao comportamento do PCM, os nanocompósitos também mostraram aumento do limite de escoamento e do percentual de deformação com o aumento da taxa de deformação empregada, visto pelos valores médios mostrados nas Figuras 53-a e 53-b. A resistência ao escoamento dos nanocompósitos (PC-GO 0.1, PC-GO 0.3, PC-RGO 0.1 e PC-RGO 0.3) em altas taxas de deformação é superior àquela vista no ensaio quase estático. De acordo com Colak et al.(129) e Sadeghpour et al.(130), o efeito da taxa de deformação sobre a σ_y pode estar associado a uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas (como uma restrição de transições secundárias ligadas à cadeia principal do polímero) durante eventos sujeitos a altas taxas de deformação.

Diferentemente ao observado no ensaio de compressão, os valores de tenacidade ou de energia absorvida (J/cm^3) para todos os grupos de avaliação, aumentaram com o aumento da taxa de deformação (Figura 53-c). Esta sensibilidade dos nanocompósitos a taxa de deformação empregada, também foi observada por Al-Lafi, Jin e Song(88) e Majzoobi, Malek-Mohammadi e Payandehpeyman(9), para nanomateriais formulados com nanotubos de carbono (PC/MWCNTs) e óxido de grafeno dispersos na matriz de PC (PC/GO), respectivamente. Os valores mostrados nos gráficos (Figura 53) podem ser observados nas Tabelas 13, 14 e 15.

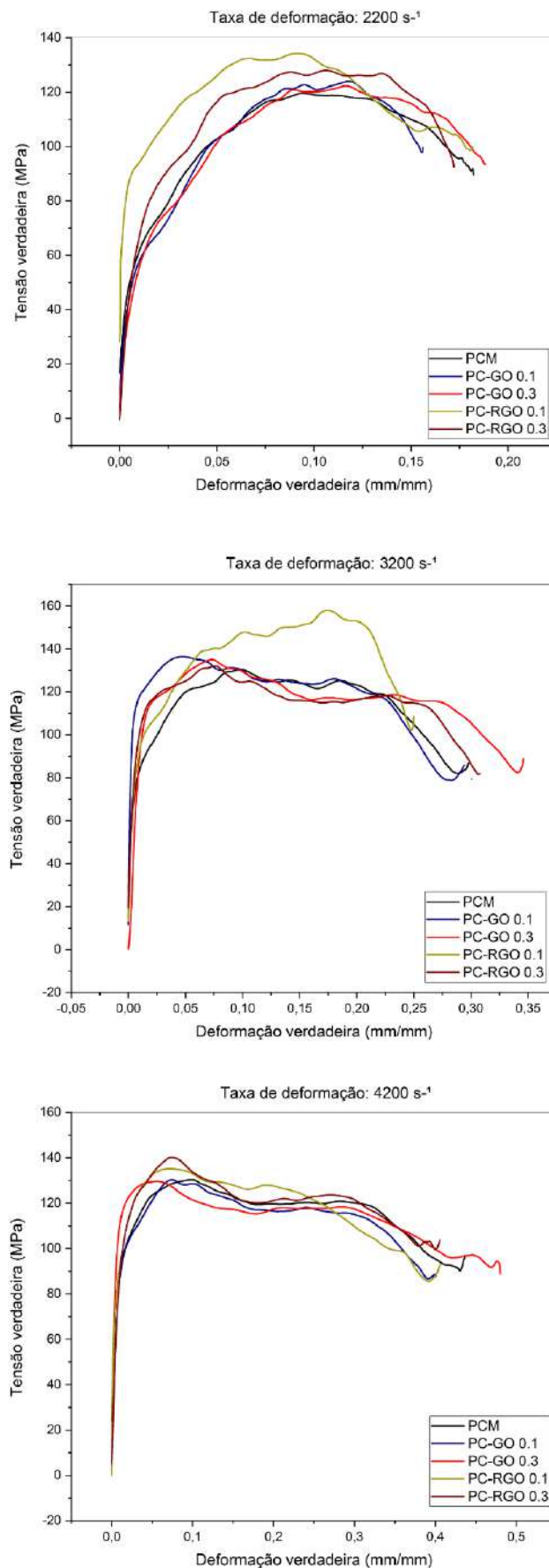


Figura 52 – Curvas de tensão-deformação verdadeira obtidas no ensaio de barra Hopkinson, para todos os grupos de avaliação sujeitos às taxas de deformação 2200 s⁻¹ (a), 3200 s⁻¹ (b) e 4200 s⁻¹ (c).

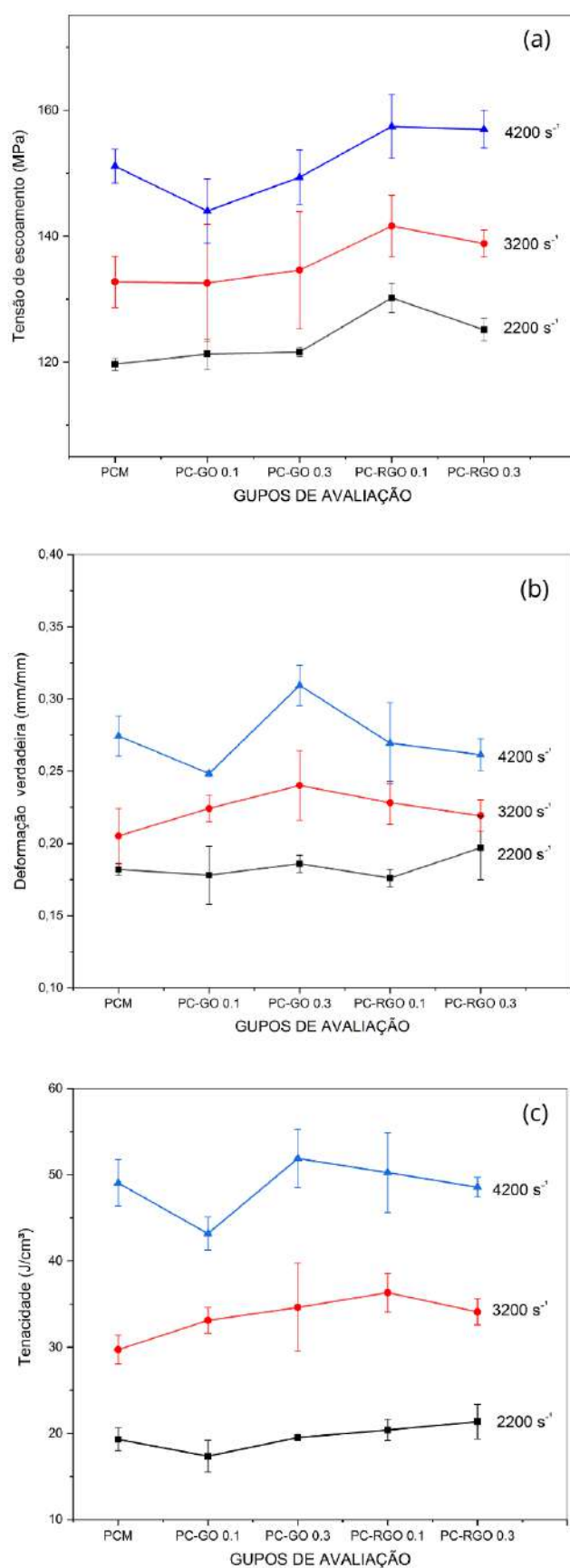


Figura 53 – Gráficos representativos para os valores de tensão de escoamento (a), deformação verdadeira (b) e tenacidade (c) dinâmica para os grupos PCM, PC-GO 0.1, PC-GO 0.3, PC-RGO 0.1 e PC-RGO 0.3.

Tabela 13 – Valores médios de tensão de escoamento obtidos para todos os grupos de avaliação no ensaio dinâmico de barra de pressão Hopkinson.

Grupos de Avaliação	Tensão de escoamento (MPa)		
	Taxa de 2200 s ⁻¹	Taxa de 3200 s ⁻¹	Taxa de 4200 s ⁻¹
PCM	120 ± 0,99	126 ± 4,08	131 ± 2,66
PC/GO 0.1	121 ± 2,36	126 ± 9,28	124 ± 5,13
PC/GO 0.3	122 ± 0,31	128 ± 9,27	130 ± 4,35
PC/RGO 0.1	130 ± 2,36	135 ± 4,87	138 ± 5,04
PC/RGO 0.3	125 ± 1,77	132 ± 2,13	137 ± 2,99

Tabela 14 – Valores médios de deformação verdadeira, obtidos para todos os grupos de avaliação no ensaio dinâmico de barra de pressão Hopkinson.

Grupos de Avaliação	Deformação Verdadeira (mm/mm)		
	Taxa de 2200 s ⁻¹	Taxa de 3200 s ⁻¹	Taxa de 4200 s ⁻¹
PCM	0,182 ± 0,004	0,283 ± 0,019	0,429 ± 0,014
PC/GO 0.1	0,178 ± 0,020	0,302 ± 0,009	0,403 ± 0,002
PC/GO 0.3	0,186 ± 0,006	0,318 ± 0,024	0,464 ± 0,014
PC/RGO 0.1	0,176 ± 0,006	0,306 ± 0,015	0,424 ± 0,028
PC/RGO 0.3	0,197 ± 0,022	0,297 ± 0,011	0,416 ± 0,011

Tabela 15 – Valores médios de Tenacidade obtidos para todos os grupos de avaliação no ensaio dinâmico de barra de pressão Hopkinson.

Grupos de Avaliação	Tenacidade (J/cm ³)		
	Taxa de 2200 s ⁻¹	Taxa de 3200 s ⁻¹	Taxa de 4200 s ⁻¹
PCM	19 ± 1,32	30 ± 1,66	49 ± 2,71
PC/GO 0.1	17 ± 1,87	33 ± 1,48	43 ± 1,93
PC/GO 0.3	20 ± 0,23	35 ± 5,09	52 ± 3,37
PC/RGO 0.1	20 ± 1,22	36 ± 2,23	50 ± 4,63
PC/RGO 0.3	21 ± 1,99	34 ± 1,52	49 ± 1,16

Para verificar se houve diferença significativa entre os valores médios de tensão de escoamento (σ_y), deformação verdadeira e tenacidade, entre os grupos de PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, sujeitos às taxas de deformação 2200 s⁻¹, 3200 s⁻¹ e 4200 s⁻¹, fez-se o uso das análises estatísticas de variância (ANOVA) e teste de Tukey (Apêndice H).

Pode-se observar na Tabela 13 e Figura 53-a que as tensões de escoamento dos nanocompósitos quando sujeitos à taxa de deformação de 2200 s⁻¹, foram ligeiramente maiores que a σ_y obtida para o grupo PCM. A análise de variância feita para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 2200 s⁻¹ indicou que há uma ou mais diferenças significativas entre os valores médios de tensão de escoamento, com nível de significância de 5% (Tabela 25). O teste de Tukey (Tabela 26), com nível de significância de 95%, revelou que os grupos PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 apresentaram significativamente maiores (de ~ 8 e 4 %, respectivamente) valores de resistência ao escoamento, quando comparados ao

grupo PCM. De acordo com a análise estatística, além do grupo PCM, o grupo PC/RGO 0.1 apresentou maior resistência ao escoamento em relação aos grupos PC/GO 0.1, PC/GO 0.3.

As análises de ANOVA realizadas para os valores de deformação verdadeira (Tabela 30) e tenacidade (Tabela 34) para a taxa de 2200 s^{-1} indicaram, para o nível de significância de 5%, que os valores apresentados nas Tabelas 14 e 15 não são significativamente diferentes entre si. Observar-se também que a tenacidade dos nanocompósitos (com excessão do grupo PC/GO 0.1) medidas na taxa de deformação média de 2200 s^{-1} , foram ligeiramente maiores em relação ao grupo PCM.

Quando sujeitos à taxa de deformação de 3200 s^{-1} , observa-se que os valores de tensão de escoamento, deformação verdadeira e tenacidade dos nanocompósitos, foram ligeiramente maiores comparados ao grupo PCM. Os grupos PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 apresentaram, não significativamente, maiores valores de tensão de escoamento (de ~ 7 e 5%, respectivamente) em relação ao grupo PCM. Em relação a tenacidade, os grupos PC/GO 0.3 e PC/RGO 0.1 apresentaram maiores valores de 17 e 20% respectivamente, em relação ao grupo controle. As análises ANOVA realizadas para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 3200 s^{-1} indicaram que não há diferença significativa entre os valores médios tabelados (Tabelas 13, 14 e 15) para a tensão de escoamento (Tabela 27), deformação verdadeira (Tabela 31) e tenacidade (Tabela 35), com significância de 5%.

Para os valores obtidos sob a taxa de 4200 s^{-1} , as análises de variância apontaram que existem uma ou mais diferenças significativas (nível de significância de 5%) entre as médias de tensão de escoamento (Tabela 29), deformação verdadeira (Tabela 32) e tenacidade (Tabela 36). As análises de Tukey, com significância de 95%, revelaram que os grupos PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 apresentaram significativamente, maior resistência ao escoamento em relação ao grupo PC/GO 0.1 (Tabela 29). Aos demais, não foram observadas entre si, mudanças significativas nos valores de σ_y . Em relação à deformação verdadeira, o teste de Tukey (Tabela 33) revelou que o grupo PC/GO 0.3 apresentou significativamente maiores valores de deformação em relação ao grupo PCM e aos outros nanocompósitos: PC/GO 0.1, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3. Conseqüentemente, o grupo PC/GO 0.3 avaliado sob a taxa de 4200 s^{-1} , apresentou maior capacidade de absorção energia comparado ao grupo PCM (aumento de $\sim 6\%$). Significativamente, o grupo PC/GO 0.3 apresentou maiores valores de tenacidade em relação ao grupo PC/GO 0.1; visto no teste de Tukey para o nível de significância de 95% (Tabela 36).

De modo geral, análogo ao observado no ensaio de compressão, os resultados obtidos no ensaio de barra Hopkinson, demonstraram que a inserção de GO e RGO na matriz de policarbonato por meio da mistura por fusão, não tem impacto significativo sobre as propriedades dinâmicas dos nanocompósitos. Esta resposta é atribuída principalmente a degradação termomecânica gerada no processo de extrusão.

Todavia, assim como na análise de compressão, os nanocompósitos formulados com 0,1 e 0,3% em peso de RGO na matriz de policarbonato (PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3) apresentaram melhor desempenho dinâmico, nas três taxas de deformação estudadas, quando comparados com os grupos PC/GO 0.1 e PC/GO 0.3. Acredita-se que a dispersão das nanopartículas de RGO na matriz de policarbonato, atribuída a quebra dos flakes por ultrassom durante o processamento dos nanocompósito, contribuiu para uma melhor dissipação de energia no evento dinâmico, seja por interações atrativas e não covalentes do tipo $\pi - \pi$ (vistas por FTIR e Raman) ou por restrição da mobilidade molecular (129) do sistema, visto pela diminuição da T_g na análise de DSC.

5 CONCLUSÃO

As análises dos resultados experimentais obtidos nessa tese, associadas às informações presentes na literatura, permitiram inferir algumas conclusões:

i) A reciclagem mecânica dos rejeitos de policarbonato não afetou significativamente as propriedades do polímero.

- As análises térmicas mostraram que o policarbonato reciclado (PCM) apresentou estabilidade térmica para aplicações em temperaturas de até 475°C. E uma temperatura de transição vítrea (T_g) do PCM (132°C) sofreu uma redução de aproximadamente 8% após sua reciclagem. Sugere-se que a redução da T_g e a mobilidade da cadeia polimérica estão relacionadas à cisão de carbonilas e carbonatos ligados a cadeia principal do policarbonato, atribuída principalmente, a degradação térmica do polímero durante o seu processamento. Este comportamento foi confirmado pela análise de FTIR. Os resultados de DSC sugerem que após processamento térmico, o policarbonato reciclado (PCM) é predominantemente amorfo, corroborando com a análise de DRX.
- Os resultados de dureza Hockwell ($M 69,44 \pm 2,54$), de tensão de escoamento obtidos nos ensaios de compressão quase-estática e dinâmica (barra de pressão Hopkinson) mostraram valores superiores aos reportados na literatura. Foi possível observar que o policarbonato reciclado (PCM) ainda manteve sua sensibilidade à taxa de deformação, visto pelo aumento de suas propriedades (tensão de escoamento, módulo de elasticidade e tenacidade) paralelo ao aumento da taxa de deformação empregada.

ii) A obtenção do óxido de grafeno (GO) a partir do método de Hummers modificado, e posterior redução térmica a 110°C por um período de 48h (RGO) foi confirmada por meio das análises físico-químicas e morfológicas de FTIR, TGA, Raman, DRX, AFM e MEV.

- A análise de FTIR mostrou que o GO sintetizado apresentou um caráter hidrofílico maior em relação ao óxido de grafeno reduzido (RGO). As análises de TGA corroboraram com o FTIR, uma vez que, foi visto uma menor perda de massa total para o RGO comparado ao óxido de grafeno, atribuída a uma diminuição significativa de seus grupos funcionais oxigenados (C=O e grupos epóxi). A espectroscopia Raman mostrou que o grau de desordem (razão I_D/I_G) do RGO ($I_D/I_G=1,94$) é menor em relação ao do GO ($I_D/I_G=2,48$), confirmando a redução de defeitos estruturais (grupos oxigenados) no GO após sua redução térmica.

- Os resultados de DRX revelaram que a distância interplanar entre as camadas de grafeno diminuiu para o GO reduzido (0,37 nm) em relação à calculada para o óxido de grafeno (1,13 nm); corroborando com as análises de FTIR e Raman. Pela difração de raios X, o óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO) apresentaram respectivamente 8 e 5 camadas, corroborando com a estimativa feita por AFM.
- Pelas imagens de AFM foi possível observar que os flakes de GO e RGO apresentaram uma estrutura bidimensional, com espessura próxima de $6,1 \pm 0,03$ nm e $2,7 \pm 0,32$ nm para o GO e RGO respectivamente. Estimou-se o número de camadas de 8 e 4 para o GO e RGO, demonstrando pelas duas técnicas que os grafenos estudados são grafenos de poucas camadas. As micrografias por MEV complementaram as observações feitas por AFM, mostrando que os grafenos estudados possuem conformação de folhas/flakes enrugadas, favorecendo um melhor ajuste mecânico entre a interface nanocargas e matriz.

iii) Os nanocompósitos formulados a partir da reciclagem mecânica dos rejeitos industriais de policarbonato com óxido de grafeno (GO) e sua redução (RGO) mostraram um bom desempenho mecânico e dinâmico quando comparados ao grupo controle PCM e literatura estudada.

- As análises por FTIR mostraram que a inserção dos grafenos não gerou novos grupos funcionais na matriz de policarbonato, mas houve variação na intensidade das bandas relacionadas aos grupos C=O e C-O. Essa variação foi investigada por meio da intensidade relativa das bandas, na qual apontou cisão de cadeias, sugerindo a ocorrência de uma possível degradação termomecânica e/ou hidrólise nos compostos durante o seu processamento por extrusão. Os resultados sugerem que as folhas de grafeno se acoplaram à matriz de policarbonato por meio de interações atrativas e não covalentes do tipo empilhamento $\pi - \pi$. Passível de ocorrer neste caso, devido às forças cisalhantes geradas no processo de mistura por fusão na extrusora dupla rosca. Este mecanismo foi confirmado pela análise de Raman para os grupos PC/GO 0.3 e PC/RGO 0.3 confirmaram a ocorrência da interação de empilhamento $\pi - \pi$ a partir do deslocamento do λ relacionado à banda G (estiramento de pares de átomos do tipo sp^2) característica dos derivados de grafeno estudados.
- As análises térmicas mostraram que a estabilidade térmica do policarbonato (475°C), vista por TGA, não foi significativamente afetada após inserção das nanopartículas de GO e RGO, podendo ser aplicados em temperaturas de trabalho de até 470°C e 480°C para os grupos PC/RGO e PC/GO, respectivamente. As análises de DSC e DRX, mostraram que os nanocompósitos são predominantemente amorfos. As temperaturas de transição vítrea dos nanocompósitos formulados com GO não sofreram mudança em suas T_g (132°C), sendo iguais a T_g do PCM. Já os nanocompósitos

formulados com RGO, apresentaram diminuição da sua T_g para valores entre 129 e 131°C. Mesmo não sendo uma variação significativa, a mobilidade das cadeias dos nanocompósitos PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 podem ter sido afetadas pelas interações de empilhamento $\pi - \pi$ geradas entre as regiões apolares das folhas de RGO e da matriz de policarbonato.

- As micrografias por MEV dos nanocompósitos revelaram que a incorporação das folhas de GO na matriz de PC se conformaram bidimensionalmente dentro da matriz polimérica em forma de “véu”, possibilitando um melhor ajuste mecânico entre a interface nano carga-matriz. Já para os nanocompósitos PC/RGO, em suas diferentes concentrações, as folhas de RGO tendem a enrolar e aglomera-se ao longo da matriz, consequência da quebra e dispersão homogênea dos flakes por ultrassom.
- Os resultados de dureza Hockwell M mostraram que a inserção dos diferentes percentuais de GO e RGO na matriz de policarbonato geraram um aumento da sua dureza. Os maiores valores de dureza Rockwell M foram vistos para o grupo PC/RGO 0.3, com um aumento significativo de 10,2% em relação ao grupo controle.
- Os resultados de tensão de escoamento (σ_y) dos nanocompósitos PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 em diferentes taxas de deformação quase estáticas (0,02 s⁻¹ e 0,1 s⁻¹) e dinâmicas (2200 s⁻¹, 3200 s⁻¹ e 4200 s⁻¹) mostraram que a inserção dos grafenos estudados não mudou a característica de sensibilidade à taxa de deformação da matriz de policarbonato. Também foi possível observar que os valores de tensão de escoamento aumentaram com a adição do GO e RGO.
- A inserção de GO e RGO na matriz de policarbonato não afetaram significativamente o módulo de elasticidade e a tenacidade dos nanocompósitos em comparação ao grupo PCM; visto no ensaio de compressão. De modo geral, os grupos formulados com 0,1 e 0,3 % em peso de RGO, apresentaram melhores desempenho mecânico comparado ao PCM. Acredita-se que a mistura dos materiais fundidos não só melhora a interação interfacial entre matriz e cargas, mas também induz a degradação dos compostos (visto principalmente, para aqueles formulados com GO), limitando significativamente o seu desempenho.

Os nanocompósitos PC/GO 0.1 e PC/GO 0.3 apresentaram menores valores de módulo de elasticidade e tenacidade com o aumento da taxa de deformação no ensaio de compressão. Os grupos PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 apresentaram maiores valores de tenacidade comparados ao grupos PCM.

- A tenacidade (J/cm³) também foi observada para os grupos sujeitos às altas taxas de deformação sobre compressão dinâmica. Assim como a tensão de escoamento, a capacidade de absorção de energia dos nanocompósitos também aumentou com o aumento da taxa de deformação empregada. Os grupos PC/RGO 0.1 e PC/RGO

0.3, mesmo que não significativamente, apresentaram maiores valores de tenacidade quando comparados ao grupo controle PCM.

Os resultados demonstram que a inserção do óxido de grafeno reduzido (RGO) na matriz de policarbonato, proporciona um melhor desempenho mecânico e dinâmico comparado aos nanocompósitos formulados com GO. Esta melhora pode ser atribuída a uma melhor dispersão das folhas de RGO na matriz, promovida pela quebra de flakes no ultrassom. Também pode ser relacionada às interações atrativas do tipo empilhamento $\pi - \pi$; que por sua vez, tendem a aproximar a distância entre os orbitais π presentes nas estruturas dos grafenos com aqueles encontrados no PC. Quando impostos a eventos com altas taxas de deformação, a mobilidade molecular pode ser diminuída/restrita, aumentando a dissipação de energia no meio.

Assim sendo, o objetivo desta tese de reciclar o policarbonato oriundo de rejeitos industriais e de melhorar suas propriedades mecânicas e principalmente dinâmicas, com a adição de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido termicamente (RGO), por meio de uma reciclagem mecânica, foi alcançado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões do trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

1. Refinar o processamento dos nanocompósitos diminuindo a temperatura de trabalho, visando obter melhores propriedades mecânicas e dinâmicas, evitando a ocorrência de degradação termomecânica dos compostos.
2. Produzir nanocompósitos com 1% em peso de óxido de grafeno reduzido (RGO) incorporados na matriz de policarbonato e avaliar suas propriedades dinâmicas.
3. Produzir nanocompósitos na mesma ou em maiores concentrações de RGO na matriz de PC, avaliando o desempenho balístico com munição calibre 9 mm.
4. Investigar o uso destes nanocompósitos, principalmente aqueles formulados com RGO, como camada intermediária de sistemas de blindagens de multicamadas, com munição calibre 7,62 x 51 mm.
5. Avaliar se os nanocompósitos de PC e RGO são materiais semicondutores.

REFERÊNCIAS

- 1 HER, S.-C.; LAI, C.-Y. Dynamic behavior of nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes (mwcnts). *Materials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 6, p. 2274–2284, 2013.
- 2 CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Materials Research*, SciELO Brasil, v. 12, n. 1, p. 1–39, 2009.
- 3 LORANDI, N. P.; CIOFFI, M. O. H.; JR, H. O. Análise dinâmico-mecânica de materiais compósitos poliméricos. *Sci Cum Ind*, v. 4, n. 13, p. 48–60, 2016.
- 4 WEBERA, R. P.; SUAREZB, J. C. M. Comportamento de blindagem de policarbonato: Influência da irradiação gama. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 28, p. 42–49, 2011.
- 5 MORALES-ZAMUDIO, L.; LOZANO, T.; CABALLERO-BRIONES, F.; ZAMUDIO, M. A.; MARTIN, M. E. A.-S.; LIRA-GOMEZ, P. de; MARTINEZ-COLUNGA, G.; RODRIGUEZ-GONZALEZ, F.; NEIRA, G.; SANCHEZ-VALDES, S. Structure and mechanical properties of graphene oxide-reinforced polycarbonate. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 261, p. 124180, 2021.
- 6 BIZAO, R. A.; MACHADO, L. D.; SOUSA, J. M. de; PUGNO, N. M.; GALVAO, D. S. Scale effects on the ballistic penetration of graphene sheets. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1–8, 2018.
- 7 MARTIROSYAN, K. S.; ZYSKIN, M. Modeling and simulation of the elastic properties of kevlar reinforced by graphene. *Cap*, v. 2, p. 19–25, 2016.
- 8 LEE, J.-H.; LOYA, P. E.; LOU, J.; THOMAS, E. L. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 346, n. 6213, p. 1092–1096, 2014.
- 9 MAJZOABI, G. H.; MALEK-MOHAMMADI, H.; PAYANDEHPEYMAN, J. A new cooperative model for the prediction of compressive yield stress of polycarbonate nanocomposites considering strain rate, temperature, and agglomeration. *Journal of Composite Materials*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 53, n. 25, p. 3567–3575, 2019.
- 10 SILVA, A. O. da; WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N.; LIMA, A. M.; FARIA, G. S.; SILVA, W. O. da; OLIVEIRA, S. d. S.; MONSORES, K. G. de C.; PINHEIRO, W. A. Effect of graphene oxide coating on the ballistic performance of aramid fabric. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 9, n. 2, p. 2267–2278, 2020.
- 11 WEBER, R. *Influência do envelhecimento no comportamento dinâmico do policarbonato*. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2009.
- 12 YOONESSI, M.; GAIER, J. R. Highly conductive multifunctional graphene polycarbonate nanocomposites. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 4, n. 12, p. 7211–7220, 2010.

- 13 LEE, B. Y.; KIM, Y. C. Effect of graphene oxide (go) dispersion on basic properties of polycarbonate/go composites. *International Journal of Digital Content Technology and Its Applications*, Advanced Institutes of Convergence Information Technology, v. 7, n. 11, p. 287, 2013.
- 14 SHEN, B.; ZHAI, W.; TAO, M.; LU, D.; ZHENG, W. Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt blending. *Composites Science and Technology*, Elsevier, v. 86, p. 109–116, 2013.
- 15 MAHENDRAN, R.; SRIDHARAN, D.; SANTHAKUMAR, K.; SELVAKUMAR, T.; RAJASEKAR, P.; JANG, J.-H. Graphene oxide reinforced polycarbonate nanocomposite films with antibacterial properties. *Indian Journal of Materials Science*, Hindawi, v. 2016, 2016.
- 16 LAGO, E.; TOTH, P. S.; PUGLIESE, G.; PELLEGRINI, V.; BONACCORSO, F. Solution blending preparation of polycarbonate/graphene composite: boosting the mechanical and electrical properties. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 100, p. 97931–97940, 2016.
- 17 PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. *Progress in Materials Science*, Elsevier, v. 90, p. 75–127, 2017.
- 18 TIWARI, S. K.; VERMA, K.; SAREN, P.; ORAON, R.; ADHIKARI, A. D.; NAYAK, G. C.; KUMAR, V. Manipulating selective dispersion of reduced graphene oxide in polycarbonate/nylon 66 based blend nanocomposites for improved thermo-mechanical properties. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 36, p. 22145–22155, 2017.
- 19 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. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 136, n. 45, p. 48207, 2019.
- 20 MALEK-MOHAMMADI, H.; MAJZOABI, G.; PAYANDEHPEYMAN, J. Mechanical characterization of polycarbonate reinforced with nanoclay and graphene oxide. *Polymer Composites*, Wiley Online Library, v. 40, n. 10, p. 3947–3959, 2019.
- 21 SPINACÉ, M. A. d. S.; PAOLI, M. A. D. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.
- 22 GEDLER, G.; ANTUNES, M.; REALINHO, V.; VELASCO, J. Thermal stability of polycarbonate-graphene nanocomposite foams. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, v. 97, n. 8, p. 1297–1304, 2012.
- 23 KARIM, N.; AFROJ, S.; TAN, S.; HE, P.; FERNANDO, A.; CARR, C.; NOVOSELOV, K. S. Scalable production of graphene-based wearable e-textiles. *ACS nano*, ACS Publications, v. 11, n. 12, p. 12266–12275, 2017.
- 24 KESSLER, F.; ROCHA, C. O. D.; MEDEIROS, G. S.; FECHINE, G. J. Chemical vapor deposition graphene transfer process to a polymeric substrate assisted by a spin coater. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 3, n. 3, p. 035601, 2016.

- 25 POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, Elsevier, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.
- 26 DHAND, V.; RHEE, K. Y.; KIM, H. J.; JUNG, D. H. A comprehensive review of graphene nanocomposites: research status and trends. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi, v. 2013, 2013.
- 27 BAI, Y. Research on hydrophobicity of graphene composites. In: AIP PUBLISHING LLC. *AIP Conference Proceedings*. [S.l.], 2017. v. 1794, n. 1, p. 020008.
- 28 KONIOS, D.; STYLIANAKIS, M. M.; STRATAKIS, E.; KYMAKIS, E. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 430, p. 108–112, 2014.
- 29 GONG, G. *Literature study of graphene modified polymeric composites*. [S.l.]: Swerea SICOMP AB, Piteå, 2018. 57 p.
- 30 MUÑOZ, A.; OLIVEIRA, C. D.; AMURIN, L.; RODRIGUEZ, C.; NAGAOKA, D.; TAVARES, M.; DOMINGUES, S.; ANDRADE, R.; FECHINE, G. Novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2d materials as fillers. *Express Polymer Letters*, v. 12, n. 10, 2018.
- 31 MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. [S.l.]: Editora Blucher, 1991.
- 32 JR, S. V. C. *Ciência dos polímeros*. [S.l.: s.n.], 2002.
- 33 MANO, E.; MENDES, L. Introdução a polímeros–2, ed, ver e ampl. *Editora Edgard Blucher Ltda. São Paulo*, 2004.
- 34 JONES, D. R.; ASHBY, M. F. *Engineering materials 2: an introduction to microstructures and processing*. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2012.
- 35 PEREIRA, F. F. *Efeito da radiação gama no polietileno de altíssimo peso molecular (UHMWPE)*. Mestrado em Ciência dos Materiais — Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2002.
- 36 CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.
- 37 WIEBECK, H. *Plásticos de engenharia*. [S.l.]: Artliber, 2005.
- 38 MALAGRINO, T. R. S. *Estudo da variação da resistência química em nanocompósitos de policarbonato com argila sódica natural e argila organofílica através da análise da energia livre de superfície*. Mestrado Profissional em Ciência dos Materiais — Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2016.
- 39 ANTONAKOU, E.; ACHILIAS, D. Recent advances in polycarbonate recycling: A review of degradation methods and their mechanisms. *Waste and Biomass Valorization*, Springer, v. 4, n. 1, p. 9–21, 2013.
- 40 ŻENKIEWICZ, M.; RYTLEWSKI, P.; MORACZEWSKI, K.; STEP CZYŃSKA, M.; KARASIEWICZ, T.; RICHERT, J.; OSTROWICKI, W. Effect of multiple injection moulding on some properties of polycarbonate. *Archives of Materials Science and Engineering*, v. 37, n. 2, p. 94–101, 2009.

- 41 VIEIRA, N. I. M. *Reciclagem de policarbonato advindo de apreensão da polícia federal*. Graduação em Engenharia de Materiais — Universidade do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2014.
- 42 HU, L.-C.; OKU, A.; YAMADA, E. Alkali-catalyzed methanolysis of polycarbonate. a study on recycling of bisphenol a and dimethyl carbonate. *Polymer*, Elsevier, v. 39, n. 16, p. 3841–3845, 1998.
- 43 WATANABE, M.; MATSUO, Y.; MATSUSHITA, T.; INOMATA, H.; MIYAKE, T.; HIRONAKA, K. Chemical recycling of polycarbonate in high pressure high temperature steam at 573 k. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, v. 94, n. 12, p. 2157–2162, 2009.
- 44 PIÑERO, R.; GARCÍA, J.; COCERO, M. J. Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. a green route with methanol and methanol–water mixtures. *Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 5, p. 380–387, 2005.
- 45 RODRIGUES, A. C. da S.; MOREIRA, J. F. M.; FILHO, L. B. de S.; NUNES, V. D. B. Vias de reciclagem dos polímeros polipropileno (pp) e poliestireno (ps): Um estudo bibliográfico. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea, v. 18, n. 3, p. 145–160, 2017.
- 46 GALANDE, C.; GAO, W.; MATHKAR, A.; DATTELBAUM, A. M.; NARAYANAN, T. N.; MOHITE, A. D.; AJAYAN, P. M. Science and engineering of graphene oxide. *Particle & Particle Systems Characterization*, Wiley Online Library, v. 31, n. 6, p. 619–638, 2014.
- 47 KALOSAKAS, G.; LATHIOTAKIS, N.; GALIOTIS, C.; PAPAGELIS, K. In-plane force fields and elastic properties of graphene. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 113, n. 13, p. 134307, 2013.
- 48 SARKER, F.; KARIM, N.; AFROJ, S.; KONCHERRY, V.; NOVOSELOV, K. S.; POTLURI, P. High-performance graphene-based natural fiber composites. *ACS applied materials & interfaces*, ACS Publications, v. 10, n. 40, p. 34502–34512, 2018.
- 49 COSTA, U. O.; NASCIMENTO, L. F. C.; GARCIA, J. M.; MONTEIRO, S. N.; LUZ, F. S. d.; PINHEIRO, W. A.; FILHO, F. d. C. G. Effect of graphene oxide coating on natural fiber composite for multilayered ballistic armor. *Polymers*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 11, n. 8, p. 1356, 2019.
- 50 LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, American Association for the Advancement of Science, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- 51 BALANDIN, A. A.; GHOSH, S.; BAO, W.; CALIZO, I.; TEWELDEBRHAN, D.; MIAO, F.; LAU, C. N. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters*, ACS Publications, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.
- 52 REINA, G.; GONZÁLEZ-DOMÍNGUEZ, J. M.; CRIADO, A.; VÁZQUEZ, E.; BIANCO, A.; PRATO, M. Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 15, p. 4400–4416, 2017.

- 53 SCHODEK, D.; FERREIRA, P.; ASHBY, M. F. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*. [S.l.: s.n.], 2009. 560 p.
- 54 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.
- 55 YAZDI, G. R.; IAKIMOV, T.; YAKIMOVA, R. Epitaxial graphene on sic: a review of growth and characterization. *Crystals*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 5, p. 53, 2016.
- 56 KIM, J.; BAYRAM, C.; PARK, H.; CHENG, C.-W.; DIMITRAKOPOULOS, C.; OTT, J. A.; REUTER, K. B.; BEDELL, S. W.; SADANA, D. K. Principle of direct van der waals epitaxy of single-crystalline films on epitaxial graphene. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–7, 2014.
- 57 NORIMATSU, W.; KUSUNOKI, M. Epitaxial graphene on sic {0001}: advances and perspectives. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 8, p. 3501–3511, 2014.
- 58 MUNOZ, R.; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. Review of cvd synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, Wiley Online Library, v. 19, n. 10-11-12, p. 297–322, 2013.
- 59 MATTEVI, C.; KIM, H.; CHHOWALLA, M. A review of chemical vapour deposition of graphene on copper. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 10, p. 3324–3334, 2011.
- 60 ZHANG, Y.; ZHANG, L.; ZHOU, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 46, n. 10, p. 2329–2339, 2013.
- 61 CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014.
- 62 PEI, S.; CHENG, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012.
- 63 CIESIELSKI, A.; SAMORÌ, P. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014.
- 64 CUI, X.; ZHANG, C.; HAO, R.; HOU, Y. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 5, p. 2118–2126, 2011.
- 65 WEI, Y.; SUN, Z. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene. *Current opinion in colloid & interface science*, Elsevier, v. 20, n. 5-6, p. 311–321, 2015.
- 66 CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R.; KANG, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, Taylor & Francis, v. 35, n. 1, p. 52–71, 2010.

- 67 GÓMEZ-NAVARRO, C.; MEYER, J. C.; SUNDARAM, R. S.; CHUVILIN, A.; KURASCH, S.; BURGHARD, M.; KERN, K.; KAISER, U. Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano letters*, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1144–1148, 2010.
- 68 ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of graphene oxide (go) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rgo). *Graphene*, Scientific Research Publishing, v. 6, n. 1, p. 1–18, 2017.
- 69 CHEN, J.; YAO, B.; LI, C.; SHI, G. An improved hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, Elsevier, v. 64, p. 225–229, 2013.
- 70 CAO, N.; ZHANG, Y. Study of reduced graphene oxide preparation by hummers' method and related characterization. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi, v. 2015, 2015.
- 71 ROURKE, J. P.; PANDEY, P. A.; MOORE, J. J.; BATES, M.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; WILSON, N. R. The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 50, n. 14, p. 3173–3177, 2011.
- 72 SENGUPTA, I.; CHAKRABORTY, S.; TALUKDAR, M.; PAL, S. K.; CHAKRABORTY, S. Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity. *Journal of Materials Research*, Cambridge University Press, v. 33, n. 23, p. 4113–4122, 2018.
- 73 TUINSTRA, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. *The Journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.
- 74 FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; GEIM, A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 187401, Oct 2006.
- 75 KOŁODZIEJ, A.; DŁUGOŃ, E.; ŚWIĘTEK, M.; ZIĄBKA, M.; DAWIEC, E.; GUBERNAT, M.; MICHAŁEC, M.; WESEŁUCHA-BIRCZYŃSKA, A. A raman spectroscopic analysis of polymer membranes with graphene oxide and reduced graphene oxide. *Journal of Composites Science*, v. 5, n. 1, 2021.
- 76 CHEN, X.; XIA, L.; HUANG, Y.; LV, Y.; KONG, M.; LI, G. Flow-mediated interaction between graphene oxide nanosheets and polycarbonate chains. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 125, n. 7, p. 4146–4154, 2021.
- 77 MUKHERJEE, M.; BOSE, S.; NAYAK, G.; DAS, C. A study on the properties of pc/lcp/mwcnt with and without compatibilizers. *Journal of polymer research*, Springer, v. 17, n. 2, p. 265–272, 2010.
- 78 JOHNSON, D. W.; DOBSON, B. P.; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Elsevier, v. 20, n. 5-6, p. 367–382, 2015.
- 79 SU, Y.; LUAN, G.; SHEN, H.; LIU, B.; RAN, S.; FANG, Z.; GUO, Z. Encouraging mechanical reinforcement in polycarbonate nanocomposite films via incorporation of melt blending-prepared polycarbonate-graft-graphene oxide. *Applied Physics A*, Springer, v. 125, n. 6, p. 1–7, 2019.

- 80 NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; ARAVINDAN, V. Template-free synthesis of carbon hollow spheres and reduced graphene oxide from spent lithium-ion batteries towards efficient gas storage. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 7, p. 3244–3252, 2019.
- 81 UEMATSU, H.; NAGANAWA, R.; HIGASHITANI, N.; YAMAGUCHI, A.; YAMANE, M.; OZAKI, Y.; TANOUE, S. Interfacial shear strength and interaction between polycarbonate and reinforcement fibers. *Polymer*, Elsevier, v. 213, p. 123301, 2021.
- 82 POUR, R. H.; HASSAN, A.; SOHEILMOGHADDAM, M.; BIDSORKHI, H. C. Mechanical, thermal, and morphological properties of graphene reinforced polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene nanocomposites. *Polymer Composites*, Wiley Online Library, v. 37, n. 6, p. 1633–1640, 2016.
- 83 OLIVEIRA, L. M. d. R. Membranas poliméricas híbridas policarbonato/grafeno: correlação estrutura e propriedades de transporte. Universidade Federal de São Carlos, 2018.
- 84 MEYERS, M. A. *Dynamic behavior of materials*. [S.l.]: John wiley & sons, 1994.
- 85 NAIK, N.; PERLA, Y. Mechanical behaviour of acrylic under high strain rate tensile loading. *Polymer Testing*, Elsevier, v. 27, n. 4, p. 504–512, 2008.
- 86 OMAR, M. F.; AKIL, H. M.; AHMAD, Z. A. Measurement and prediction of compressive properties of polymers at high strain rate loading. *Materials & Design*, Elsevier, v. 32, n. 8-9, p. 4207–4215, 2011.
- 87 SHAKER, K.; JABBAR, A.; KARAHAN, M.; KARAHAN, N.; NAWAB, Y. Study of dynamic compressive behaviour of aramid and ultrahigh molecular weight polyethylene composites using split hopkinson pressure bar. *Journal of Composite Materials*, SAGE Publications Sage UK: London, England, v. 51, n. 1, p. 81–94, 2017.
- 88 AL-LAFI, W.; JIN, J.; SONG, M. Mechanical response of polycarbonate nanocomposites to high velocity impact. *European Polymer Journal*, Elsevier, v. 85, p. 354–362, 2016.
- 89 YIN, Z.; WANG, T. Deformation response and constitutive modeling of pc, abs and pc/abs alloys under impact tensile loading. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 527, n. 6, p. 1461–1468, 2010.
- 90 MULLIKEN, A. D.; BOYCE, M. C. Polycarbonate and a polycarbonate-poss nanocomposite at high rates of deformation. *Journal of Engineering Materials and Technology*, v. 128.
- 91 RICHTON, J.; AHZI, S.; VECCHIO, K.; JIANG, F.; ADHARAPURAPU, R. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress. *International journal of solids and structures*, v. 43, n. 7-8, p. 2318–2335, 2006.
- 92 SILVA, A. O. da; WEBER, R. P.; MONTEIRO, S. N. Quasi-static and high strain rate uniaxial compressive response of recycled polycarbonate from industrial waste. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2020. v. 1012, p. 89–93.

- 93 ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D3418-08*: Transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. Philadelphia, PA, 2008. 7 p.
- 94 MERCIER, J.; LEGRAS, R. Correlation between the enthalpy of fusion and the specific volume of crystallized polycarbonate of bisphenol a. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, Wiley Online Library, v. 8, n. 9, p. 645–650, 1970.
- 95 FILIPPO, G. V. D.; GONZALEZ, M. E.; GASIBA, M. T.; MÜLLER, A. V. Crystalline memory on polycarbonate. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 34, n. 5, p. 1959–1966, 1987.
- 96 SALES, D. H. de O.; TSURUKAWA, F. K.; PAULA, J. B. de; CARDOSO, P. V.; FÉLIX, N. B.; GONZÁLEZ, V. L.; SILVA, A. O. da; WEBER, R. P. et al. Estudo da cristalinidade induzida por deformação plástica no policarbonato. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 34, n. especial, p. 26–28, 2017.
- 97 FANG, R.; LIANG, Y.; GE, X.; DU, M.; LI, S.; LI, T.; LI, Z. Preparation and photocatalytic degradation activity of tio₂/rgo/polymer composites. *Colloid and Polymer Science*, Springer, v. 293, n. 4, p. 1151–1157, 2015.
- 98 GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the hummers method. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 153, p. 209–220, 2015.
- 99 HUH, S. H. X-ray diffraction of multi-layer graphenes: instant measurement and determination of the number of layers. *Carbon*, Elsevier, v. 78, p. 617–621, 2014.
- 100 ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D785-03*: Rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials. Philadelphia, PA, 2003.
- 101 ASTM INTERNATIONAL. *ASTM D695-10*: Compressive properties of rigid plastics. Philadelphia, PA, 2010.
- 102 APAYDIN-VAROL, E.; POLAT, S.; PÜTÜN, A. Pyrolysis kinetics and thermal decomposition behavior of polycarbonate-a tga-ftir study. *Thermal Science*, v. 18, 2014.
- 103 CANEVAROLO-JR., S. V. Técnicas de caracterização de polímeros. *Artliber, São Paulo*, v. 430, 2004.
- 104 PARKER, M. J. *Test Methods for Physical Properties*. Oxford: Pergamon, 2000. 183-226 p.
- 105 STRUIK, L. C. E. Physical aging in amorphous polymers and other materials. Citeseer, 1977.
- 106 PHAN, A. D.; WAKABAYASHI, K. Theory of structural and secondary relaxation in amorphous drugs under compression. *Pharmaceutics*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 12, n. 2, p. 177, 2020.
- 107 PAOLI, M. A. D. *Degradação e estabilização de polímeros*. [S.l.]: Artliber São Paulo, 2009.

- 108 ROBERTSON, J. E. *Thermal degradation studies of polycarbonate*. Tese (Doutorado) — Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.
- 109 NOUH, S.; MOHAMED, A.; HUSSIENY, H. E.; HEGAZY, T. Modification induced by alpha particle irradiation in makrofol polycarbonate. *Journal of applied polymer science*, Wiley Online Library, v. 109, n. 6, p. 3447–3451, 2008.
- 110 RADHAKRISHNAN, S.; IYER, V.; SIVARAM, S. Structure and morphology of polycarbonate synthesized by solid state polycondensation. *Polymer*, Elsevier, v. 35, n. 17, p. 3789–3791, 1994.
- 111 MARTÍNEZ, A. L. De la C.; BARRERA, G. M.; DÍAZ, C. E. B.; CÓRDOBA, L. I. Á.; NÚÑEZ, F. U.; HERNÁNDEZ, D. J. D. Recycled polycarbonate from electronic waste and its use in concrete: Effect of irradiation. *Construction and Building Materials*, Elsevier, v. 201, p. 778–785, 2019.
- 112 SU, Y.; RAN, S.; FANG, Z.; GUO, Z. Fullerene-induced crystallization toward improved mechanical properties of solvent casting polycarbonate films. *Applied Physics A*, Springer, v. 126, n. 4, p. 1–14, 2020.
- 113 YILBAS, B.; ALI, H.; AL-AQEELI, N.; KHALED, M.; ABU-DHEIR, N.; VARANASI, K. Solvent-induced crystallization of a polycarbonate surface and texture copying by polydimethylsiloxane for improved surface hydrophobicity. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Online Library, v. 133, n. 22, 2016.
- 114 LIMA, A. M.; FARIA, G. S.; FLORES, J. O. H.; CRUZ, L. R. de O.; PINHEIRO, W. A. Evaluation of graphene oxide crystallite size by different techniques. *72nd ABM Annual Congress*, p. 553–558, 2017.
- 115 REINA, A.; JIA, X.; HO, J.; NEZICH, D.; SON, H.; BULOVIC, V.; DRESSELHAUS, M. S.; KONG, J. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, ACS Publications, v. 9, n. 1, p. 30–35, 2009.
- 116 RAO, C.; MATTE, H. R.; SUBRAHMANYAM, K. Synthesis and selected properties of graphene and graphene mimics. *Accounts of Chemical Research*, ACS Publications, v. 46, n. 1, p. 149–159, 2013.
- 117 RAO, C. e. e.; SOOD, A. e.; SUBRAHMANYAM, K. e.; GOVINDARAJ, A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 48, n. 42, p. 7752–7777, 2009.
- 118 SHARMA, N.; SHARMA, V.; JAIN, Y.; KUMARI, M.; GUPTA, R.; SHARMA, S.; SACHDEV, K. Synthesis and characterization of graphene oxide (go) and reduced graphene oxide (rgo) for gas sensing application. In: WILEY ONLINE LIBRARY. *Macromolecular Symposia*. [S.l.], 2017. v. 376, n. 1, p. 1700006.
- 119 PAREDES, J.; VILLAR-RODIL, S.; MARTINEZ-ALONSO, A.; TASCÓN, J. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, ACS Publications, v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008.
- 120 STRANKOWSKI, M.; WŁODARCZYK, D.; PISZCZYK, Ł.; STRANKOWSKA, J. Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, ftir, raman, and xrd studies. *Journal of Spectroscopy*, Hindawi, v. 2016, 2016.

- 121 FAN, Z.; WANG, K.; WEI, T.; YAN, J.; SONG, L.; SHAO, B. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*, Elsevier, v. 48, n. 5, p. 1686–1689, 2010.
- 122 LORYUENYONG, V.; TOTEPVIMARN, K.; EIMBURANAPRAVAT, P.; BOONCHOMPOO, W.; BUASRI, A. Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods. *Advances in Materials Science and Engineering*, Hindawi, v. 2013, 2013.
- 123 PRUNA, A.; PULLINI, D.; BUSQUETS, D. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide. *Journal of nanoparticle research*, Springer, v. 15, n. 5, p. 1–11, 2013.
- 124 SIBURIAN, R.; SIHOTANG, H.; RAJA, S. L.; SUPENO, M.; SIMANJUNTAK, C. New route to synthesise of graphene nano sheets. *Oriental Journal of Chemistry*, Oriental Scientific Publishing Company, v. 34, n. 1, p. 182, 2018.
- 125 ZENG, L.; LIU, X.; CHEN, X.; SOUTIS, C. Surface modification of aramid fibres with graphene oxide for interface improvement in composites. *Applied Composite Materials*, Springer, v. 25, n. 4, p. 843–852, 2018.
- 126 NAVIDFAR, A.; TRABZON, L. Graphene type dependence of carbon nanotubes/graphene nanoplatelets polyurethane hybrid nanocomposites: Micromechanical modeling and mechanical properties. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, v. 176, p. 107337, 2019.
- 127 WU, W.; TURNER, A. Shear bands in polycarbonate. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Wiley Online Library, v. 11, n. 11, p. 2199–2208, 1973.
- 128 GEARING, B.; ANAND, L. Notch-sensitive fracture of polycarbonate. *International journal of solids and structures*, Elsevier, v. 41, n. 3-4, p. 827–845, 2004.
- 129 COLAK, Ö. U.; BAHLOULI, N.; UZUNSOY, D.; FRANCAERT, C. High strain rate behavior of graphene-epoxy nanocomposites. *Polymer Testing*, Elsevier, v. 81, p. 106219, 2020.
- 130 SADEGHPOUR, E.; GUO, Y.; CHUA, D.; SHIM, V. P. Dynamic stress–strain response of graphene nanocomposites. *International Journal of Impact Engineering*, Elsevier, v. 145, p. 103690, 2020.

APÊNDICE A – DIFRATROGRAMA PARA O PORTA-AMOSTRA OBTIDO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

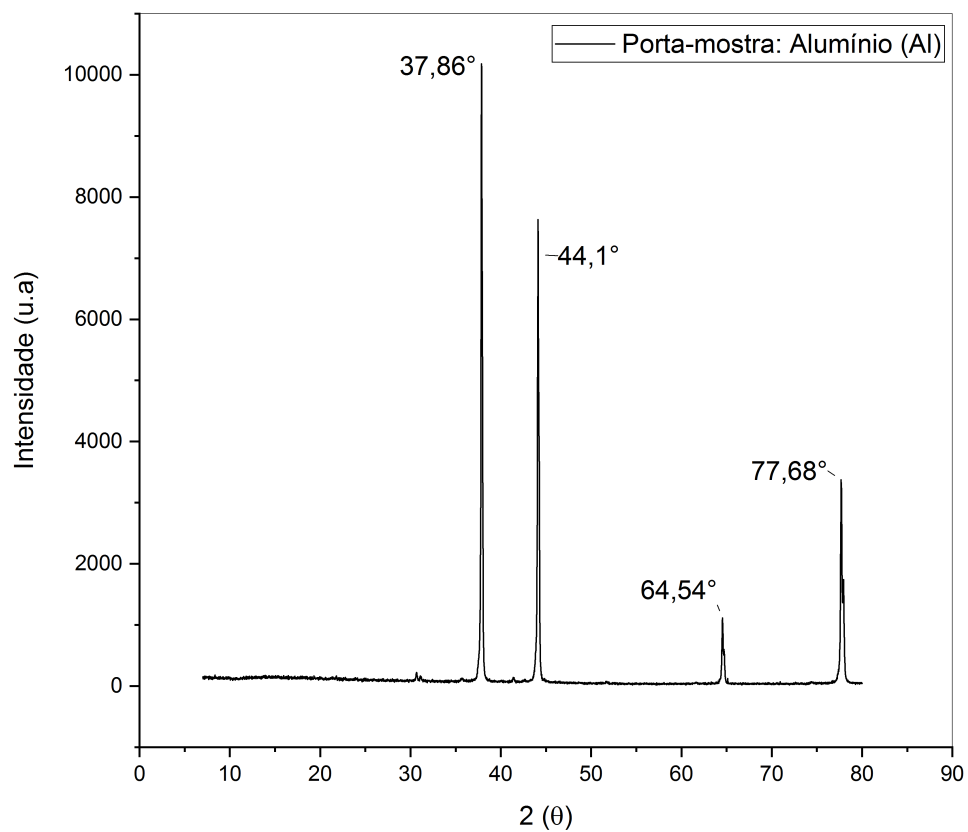


Figura 54 – Difratoformas WAXD do porta-amostra de Alumínio.

APÊNDICE B – MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA: CURVAS DE PERFIL DO GO E RGO

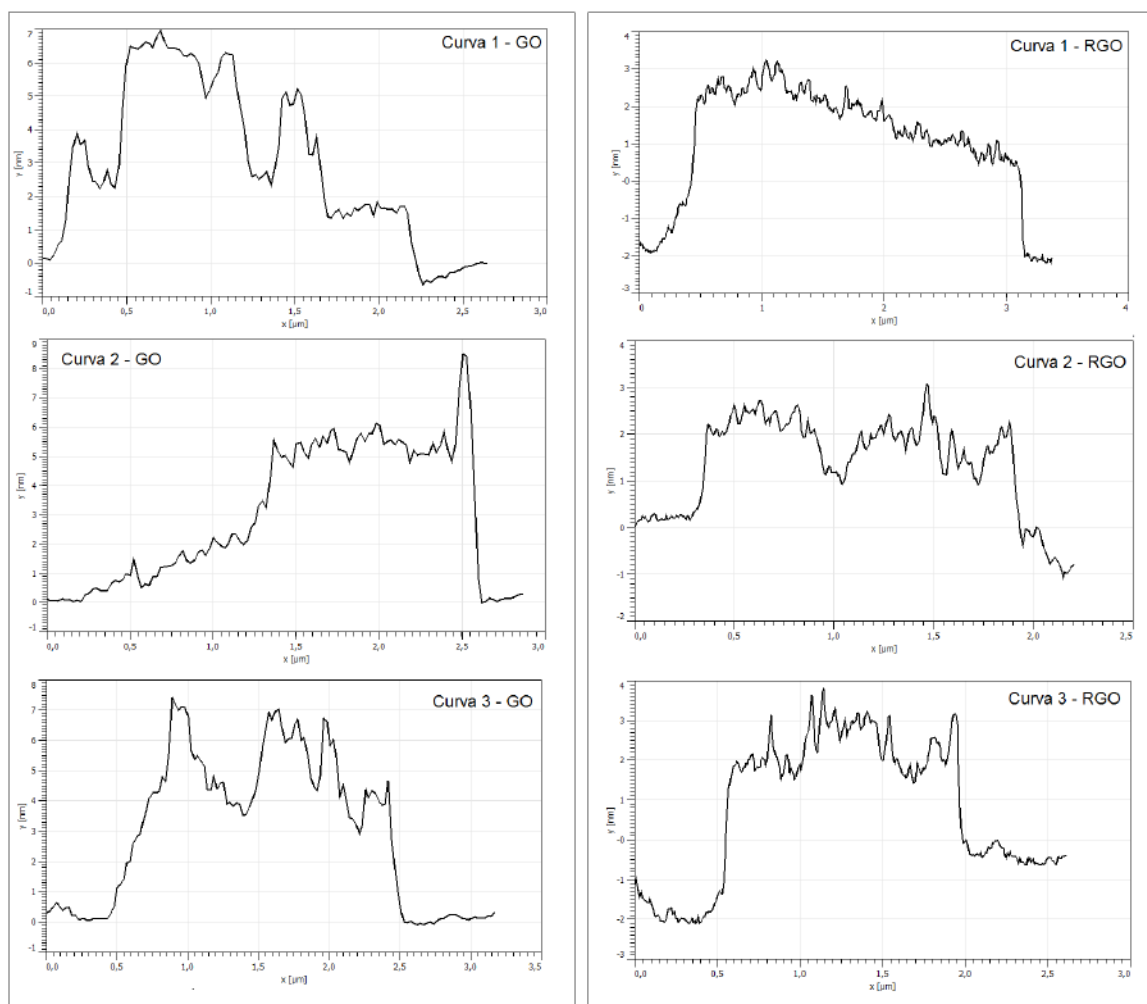


Figura 55 – Curvas de perfil dos flakes de GO e RGO obtidas por meio de microscopia de força atômica (AFM).

APÊNDICE C – ESPECTROSCOPIA RAMAN

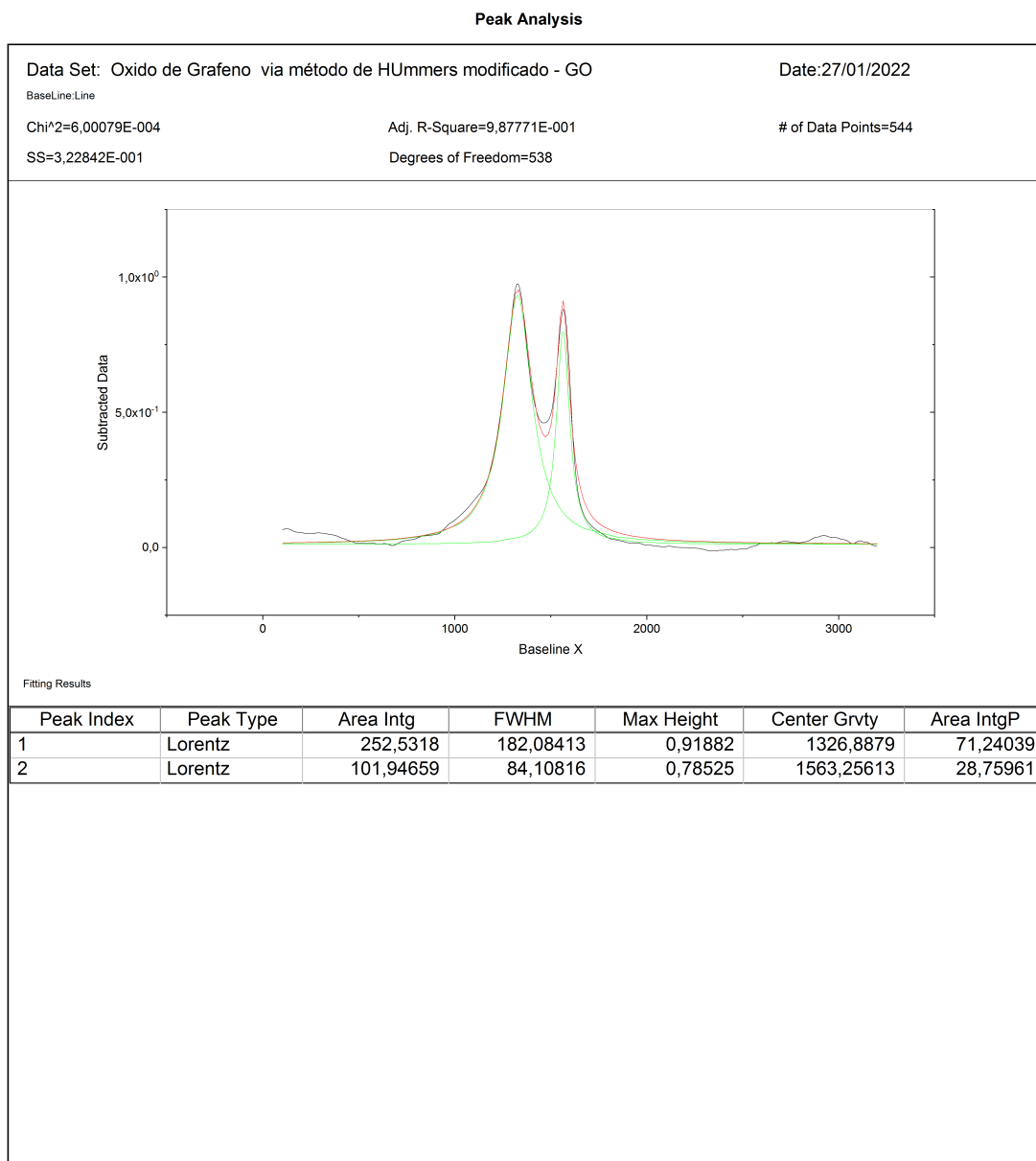


Figura 56 – Tratamento do espectro Raman com funções Lorentzianas para o GO. Valores utilizados para os cálculos de grau e desordem e tamanho de cristalito.

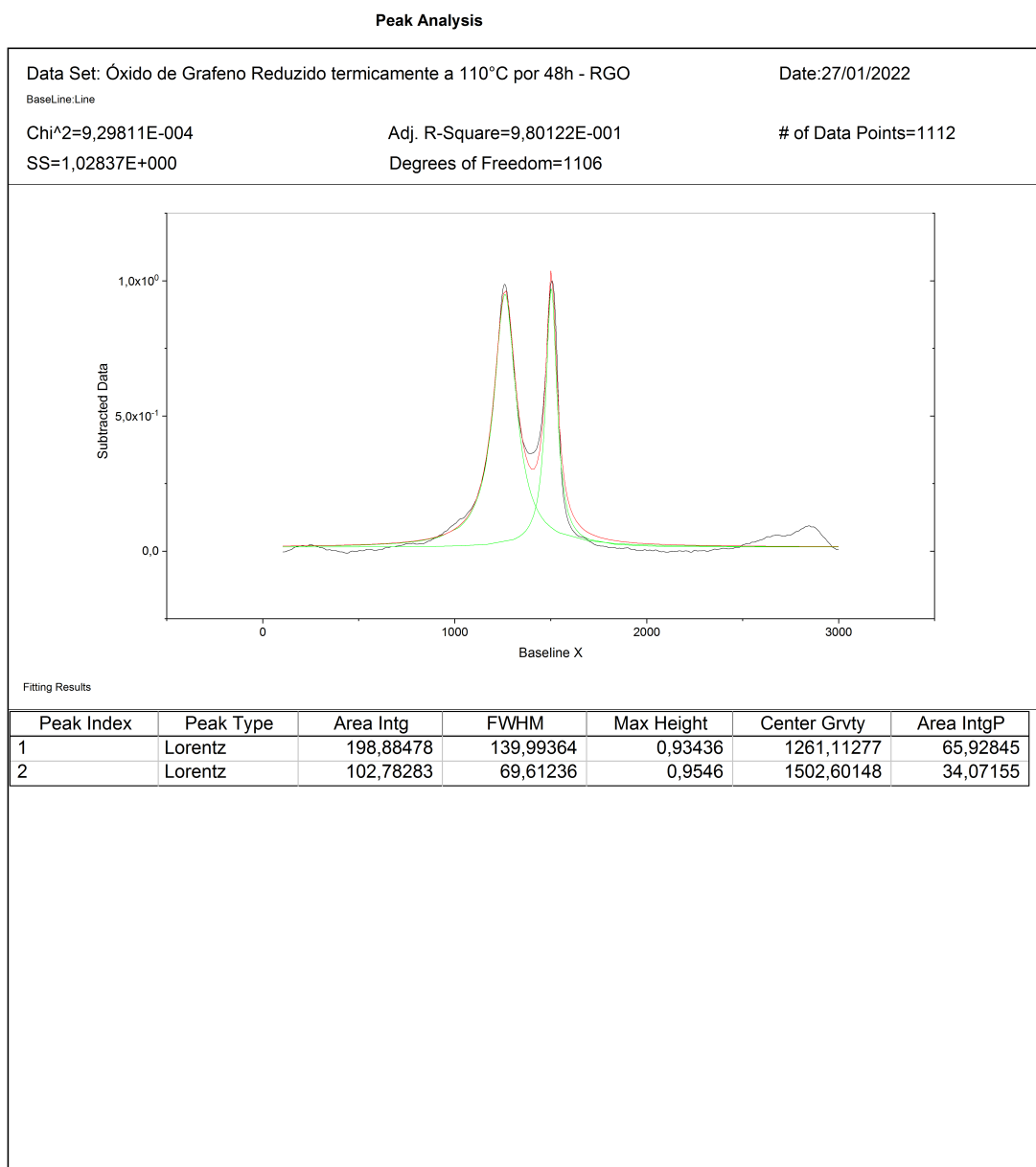


Figura 57 – Tratamento do espectro Raman com funções Lorentzianas para o RGO. Valores utilizados para os cálculos de grau e desordem e tamanho de cristalito.

APÊNDICE D – ANÁLISE ESTATÍSTICA- DUREZA ROCKWELL

Tabela 16 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de dureza Rockwell – M para os grupos avaliados.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	274,3185	68,57963	8,40738	2,856	7,30 E-5
Resíduo	35	285,4975	8,15707			
Total	39	559,816				

* Aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) > F (tabelado).

Tabela 17 – Análise do teste de Tukey para as médias de dureza Rockwell – M para os grupos avaliados.

	PCM	PC/GO 0.1	PC/GO 0.3	PC/RGO 0.1	PC/RGO 0.3
PCM	0	-	-	-	-
PC/GO 0.1	0,92843	0	-	-	-
PC/GO 0.3	0,27234	0,65609	0	-	-
PC/RGO 0.1	2,68626	1,75783	2,41392	0	-
PC/RGO 0.3	7,01893	6,0905	6,74659	4,33267	0

Valor tabelado de (q) para o teste de Tukey, ao nível de 5% significância = 3,85.

APÊNDICE E – CURVAS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO: ENSAIO DE COMPRESSÃO

Curvas tensão-deformação para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, ensaiados sob a taxa de deformação de $0,02 \text{ s}^{-1}$.

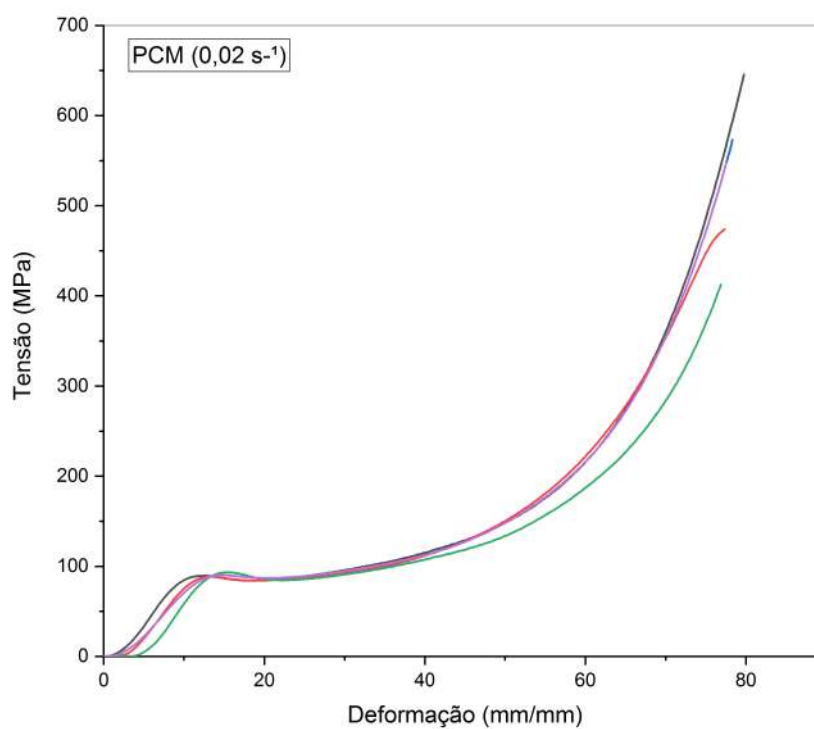


Figura 58 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PCM.

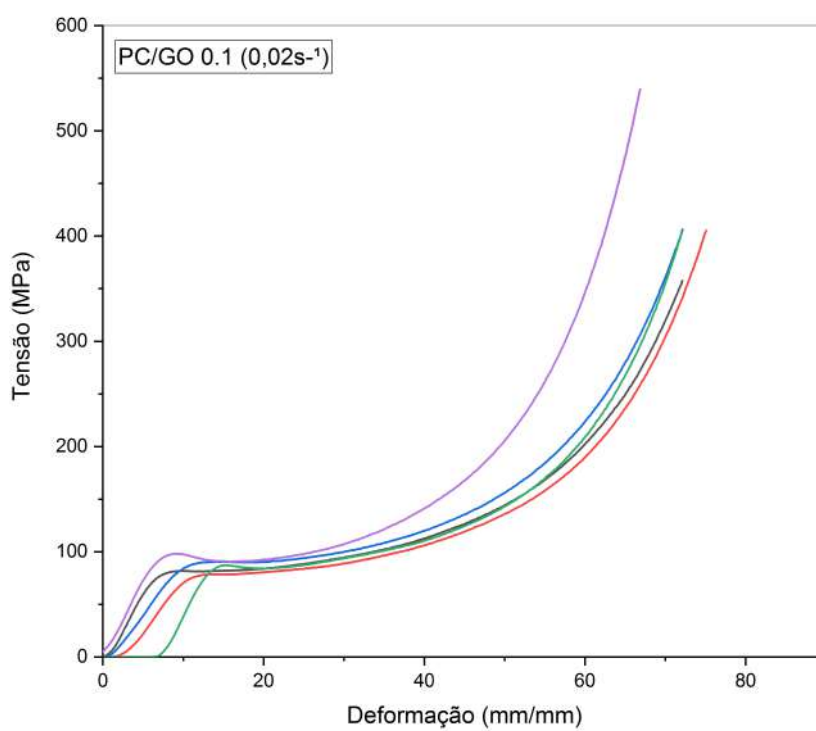


Figura 59 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.1.

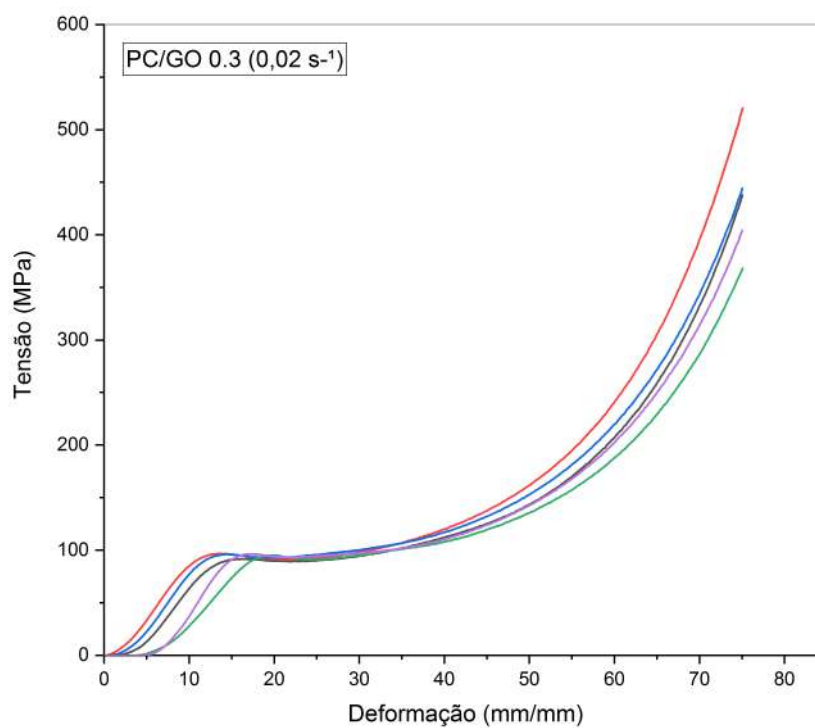


Figura 60 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.3.

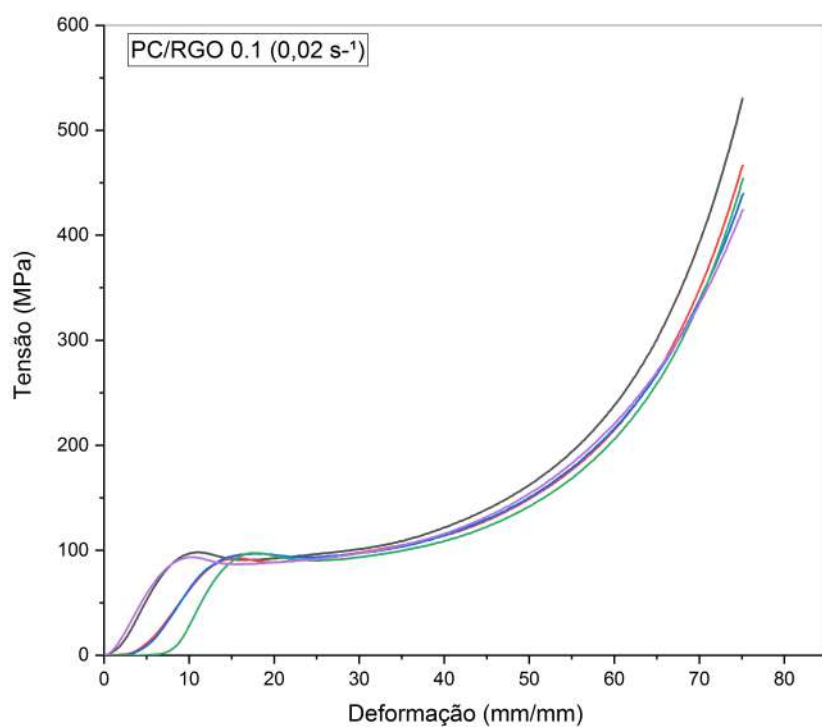


Figura 61 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.1.

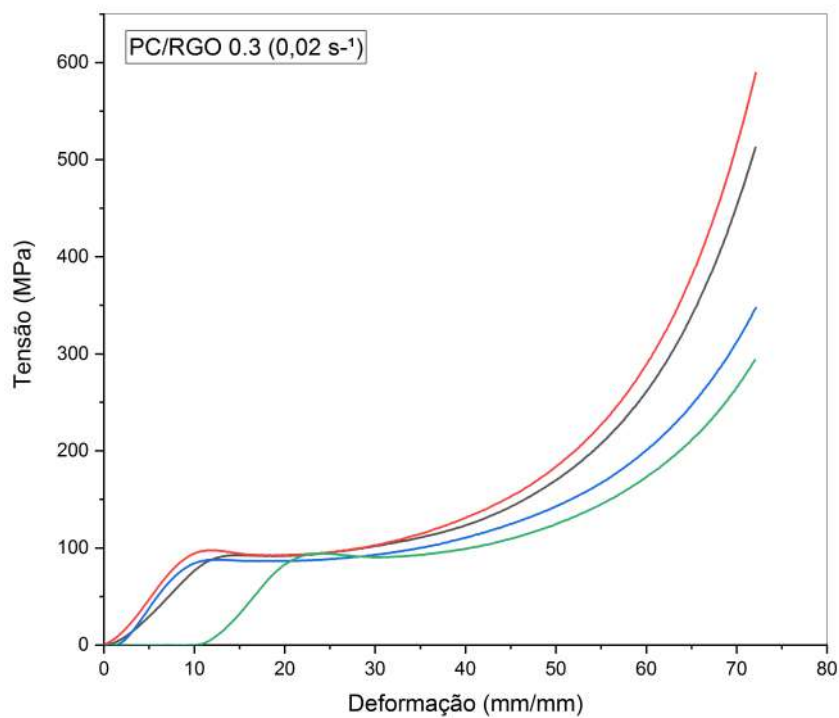


Figura 62 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.3.

Curvas tensão-deformação para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3, ensaiados sob a taxa de deformação de $0,1 \text{ s}^{-1}$.

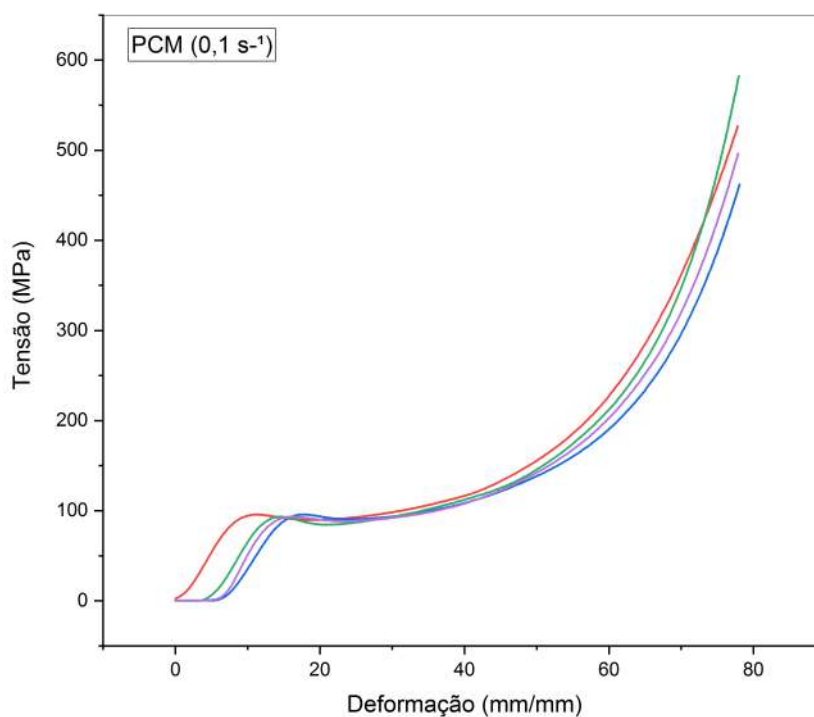


Figura 63 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PCM.

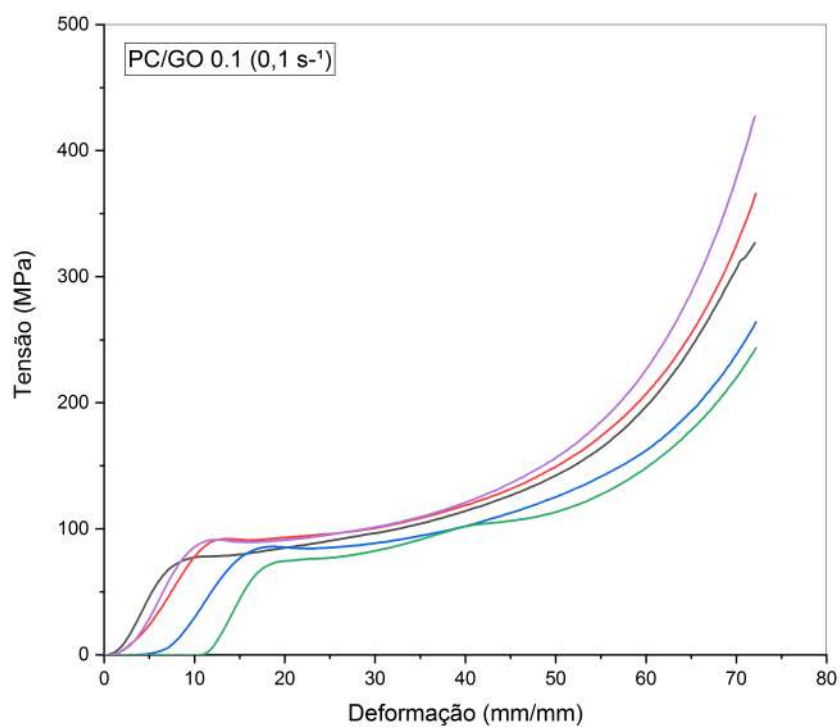


Figura 64 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.1.

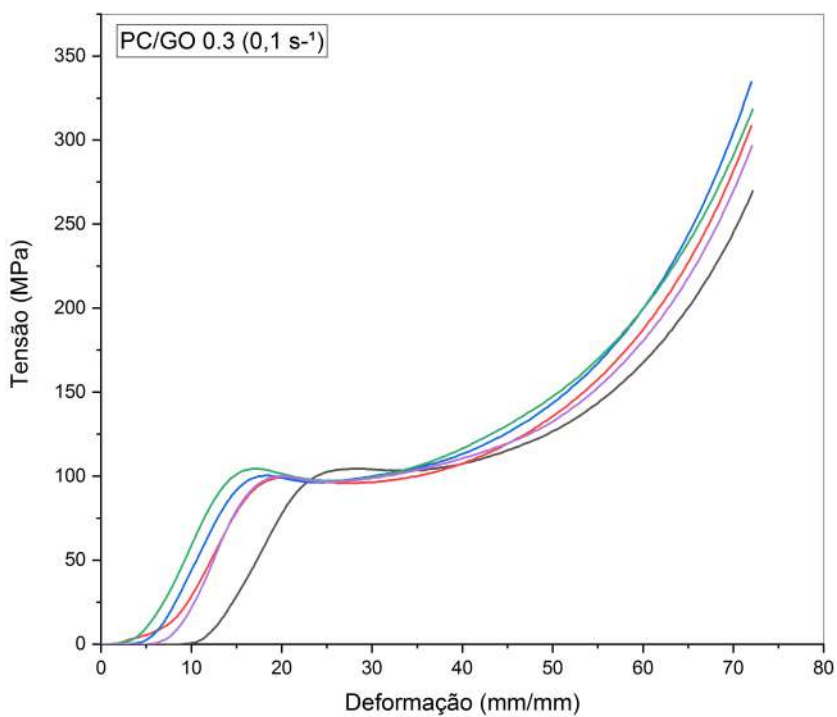


Figura 65 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/GO 0.3.

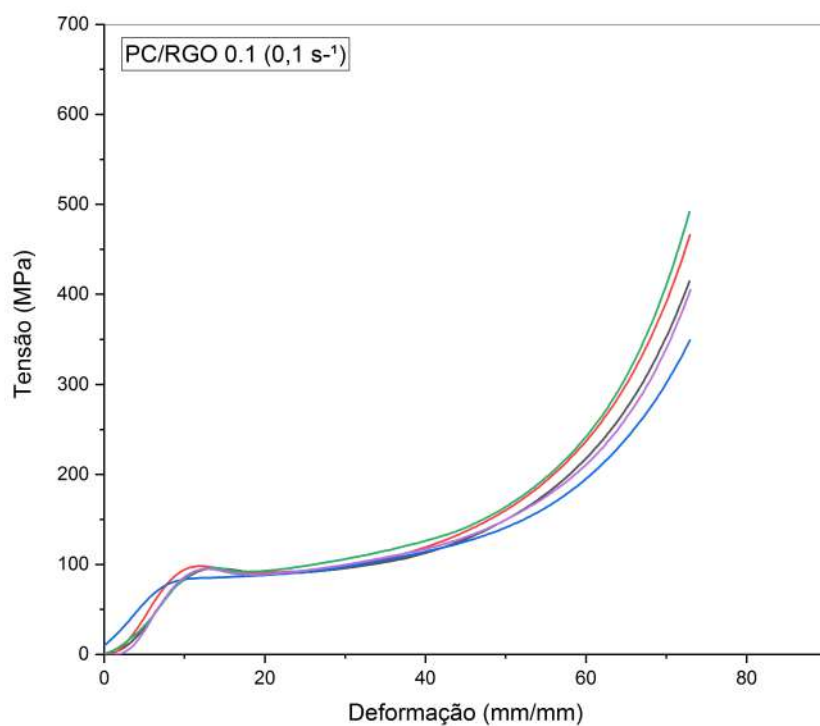


Figura 66 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.1.

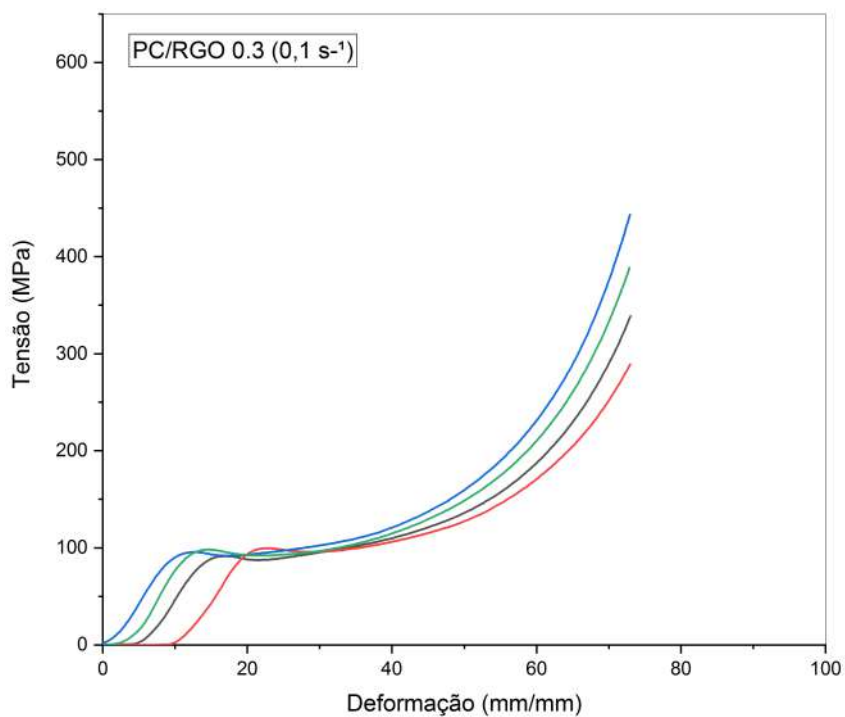


Figura 67 – Curvas obtidas no ensaio de compressão para o grupo PC/RGO 0.3.

APÊNDICE F – ANÁLISE ESTATÍSTICA- ENSAIO DE COMPRESSÃO

Tabela 18 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,02 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	70,080	17,5201	2,02421	3,478	0,16678
Resíduo	10	86,553	8,655			
Total	14	156,63				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 19 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,1 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	231,64	57,91	12,37	3,478	6,93815E-4
Resíduo	10	46,83	4,68			
Total	14	278,47				

*Aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) > F (tabelado).

Tabela 20 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 0,1 s⁻¹.

	PCM	PC/GO 0.1	PC/GO 0.3	PC/RGO 0.1	PC/RGO 0.3
PCM	0	-	-	-	-
PC/GO 0.1	3,50041	0	-	-	-
PC/GO 0.3	5,99498	9,49539	0	-	-
PC/RGO 0.1	1,19526	4,69567	4,79972	0	-
PC/RGO 0.3	2,93746	6,43787	3,05752	1,7422	0

Valor tabelado de (q) para o teste de Tukey, ao nível de 5% significância = 4,33.

Tabela 21 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de módulo de elasticidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,02 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	139964,10	34991,03	0,966	3,478	0,467
Resíduo	10	362059,79	36205,98			
Total	14	502023,90				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 22 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de módulo de elasticidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,1 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	83770,99	20942,75	1,695	3,478	0,227
Resíduo	10	123545,70	12354,57			
Total	14	207316,69				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 23 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tenacidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,02 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	4,61E6	1,15E6	2,64	0,09731	
Resíduo	10	4,37E6	437296			
Total	14	8,99E6				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 24 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tenacidade para os grupos avaliados sob a taxa de deformação de 0,1 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	1,40E6	348791	0,86	0,51978	
Resíduo	10	4,06E6	405487			
Total	14	5,45E6				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

APÊNDICE G – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO - ENSAIO DE BARRA HOPKINSON

Curvas tensão-deformação para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 ensaiados sob a taxa de deformação de 2200 s^{-1} . Imagens exportadas do software Sure-Pulse.

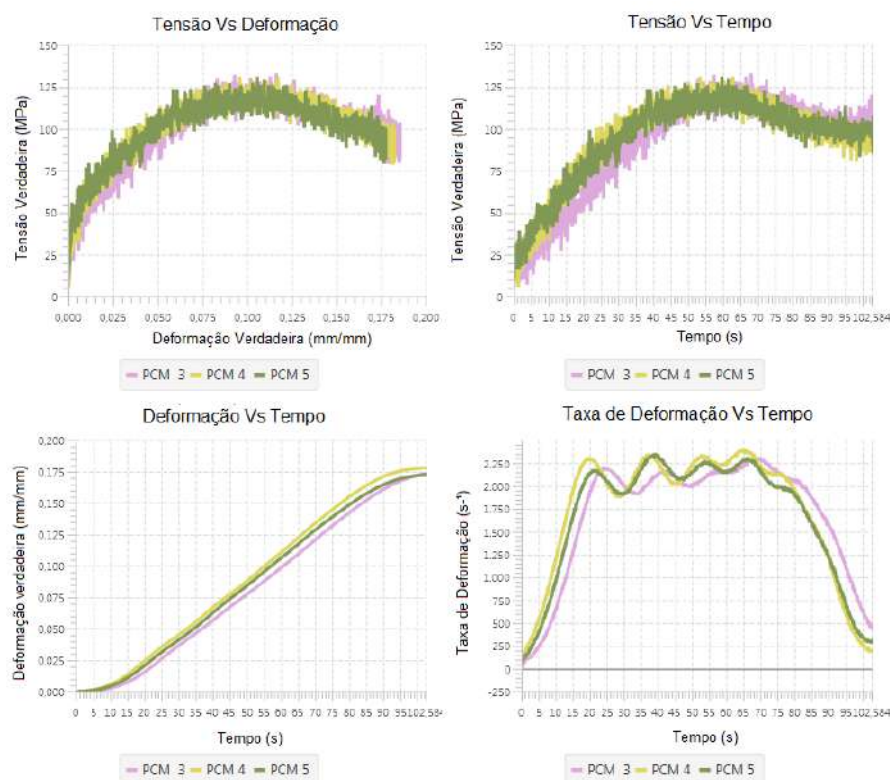


Figura 68 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PCM.

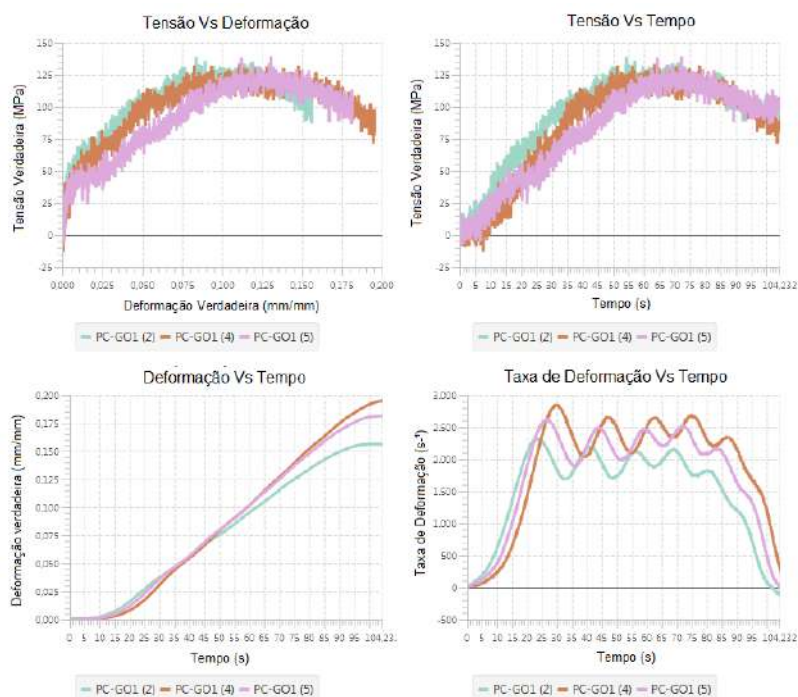


Figura 69 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.1.

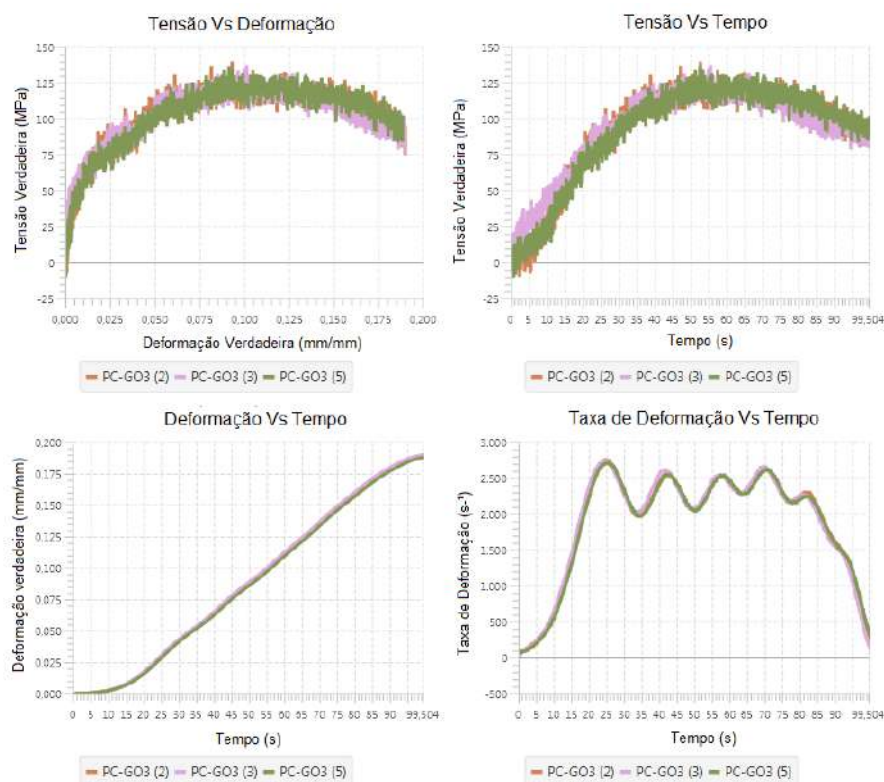


Figura 70 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.3.

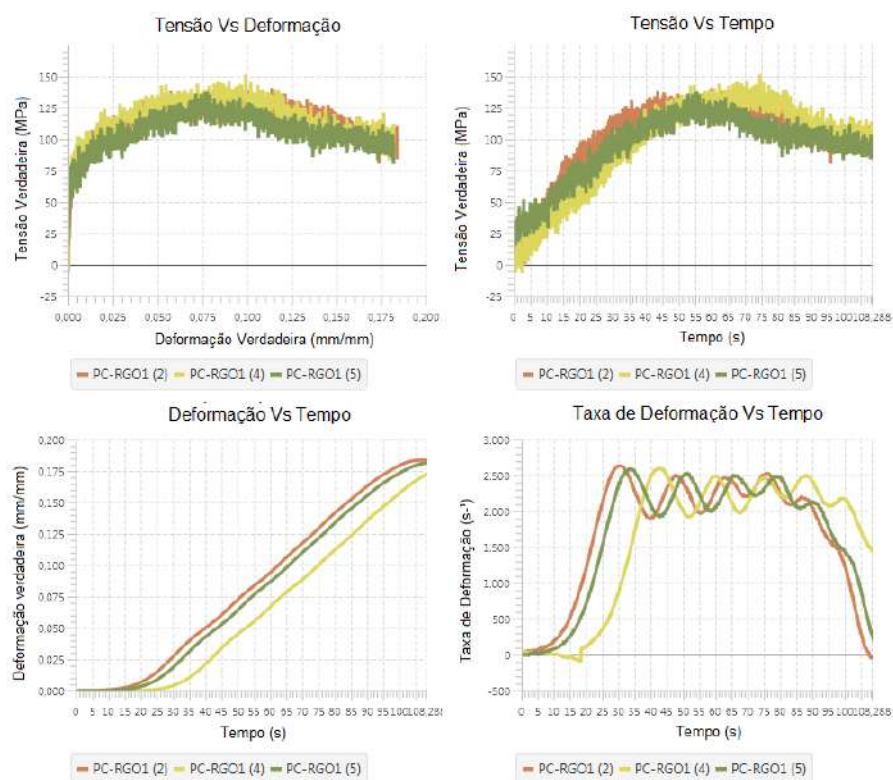


Figura 71 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.1.

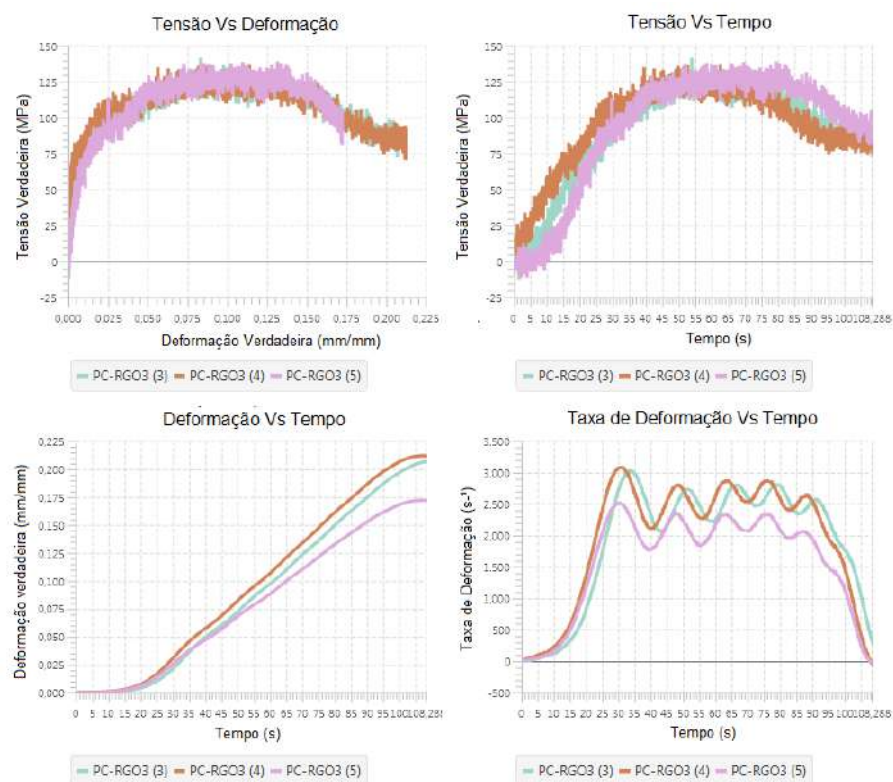


Figura 72 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.3.

Curvas tensão-deformação para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 ensaiados sob a taxa de deformação de 3200 s^{-1} . Imagens exportadas do software Sure-Pulse.

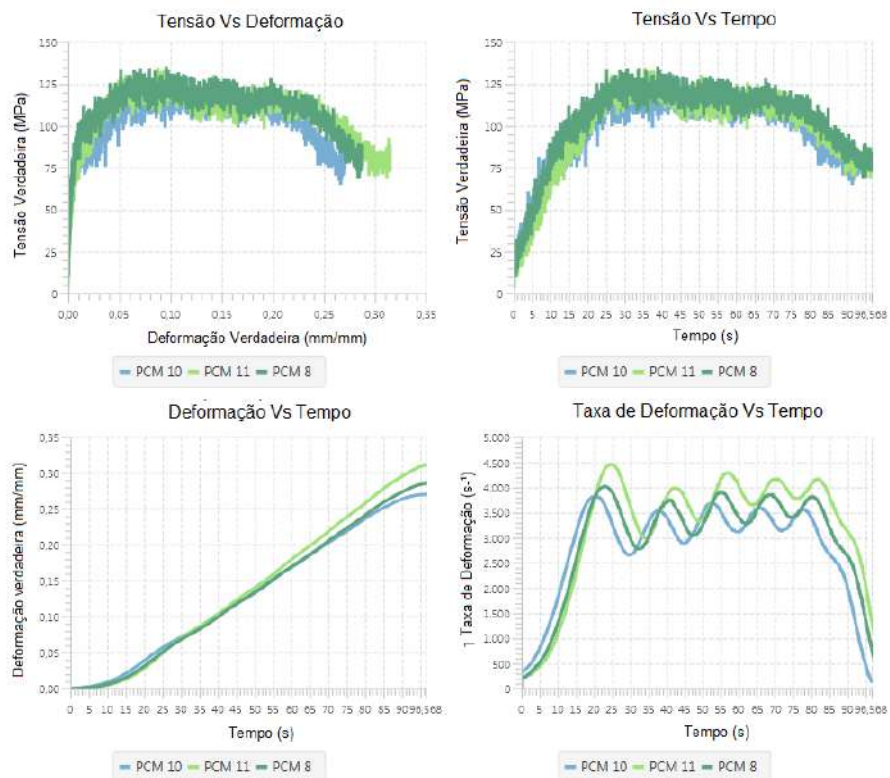


Figura 73 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grup PCM.

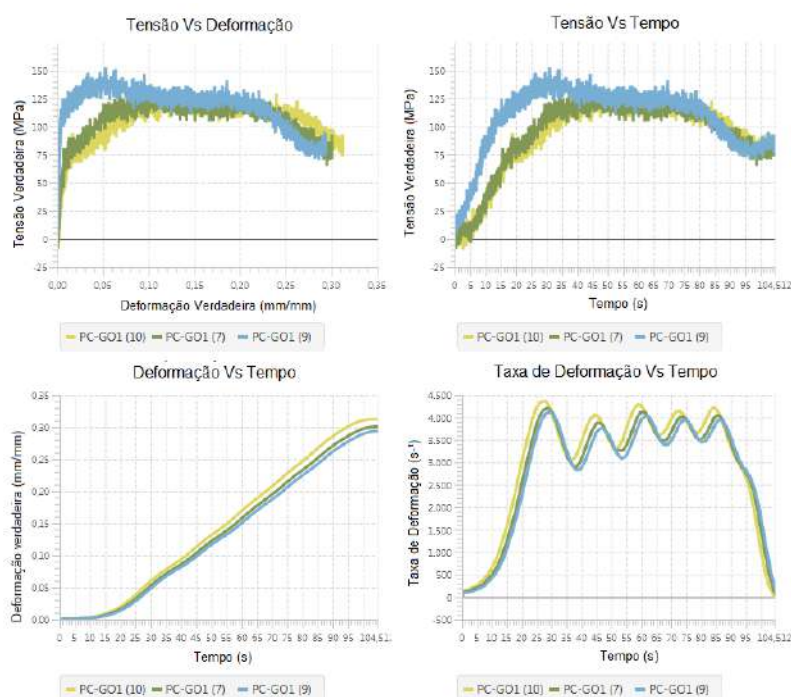


Figura 74 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.1.

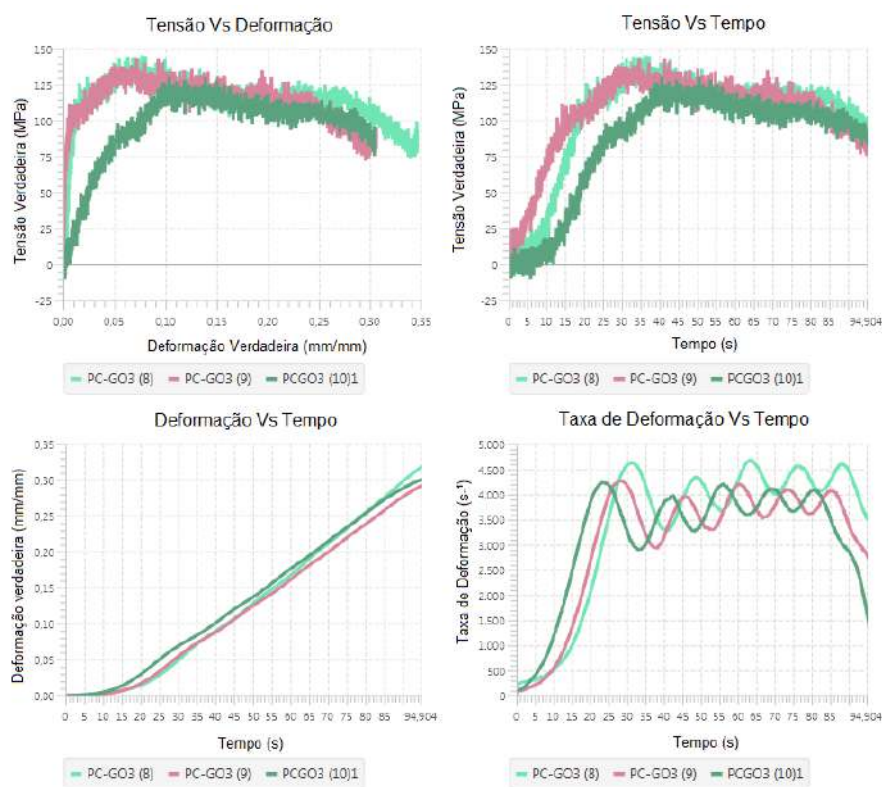


Figura 75 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.3.

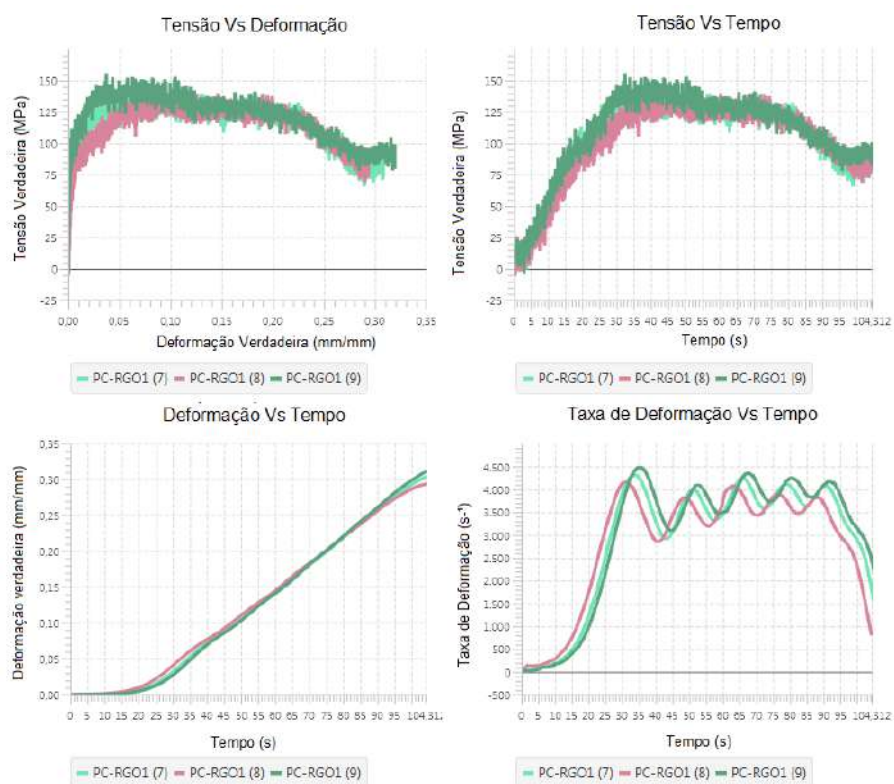


Figura 76 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.1.

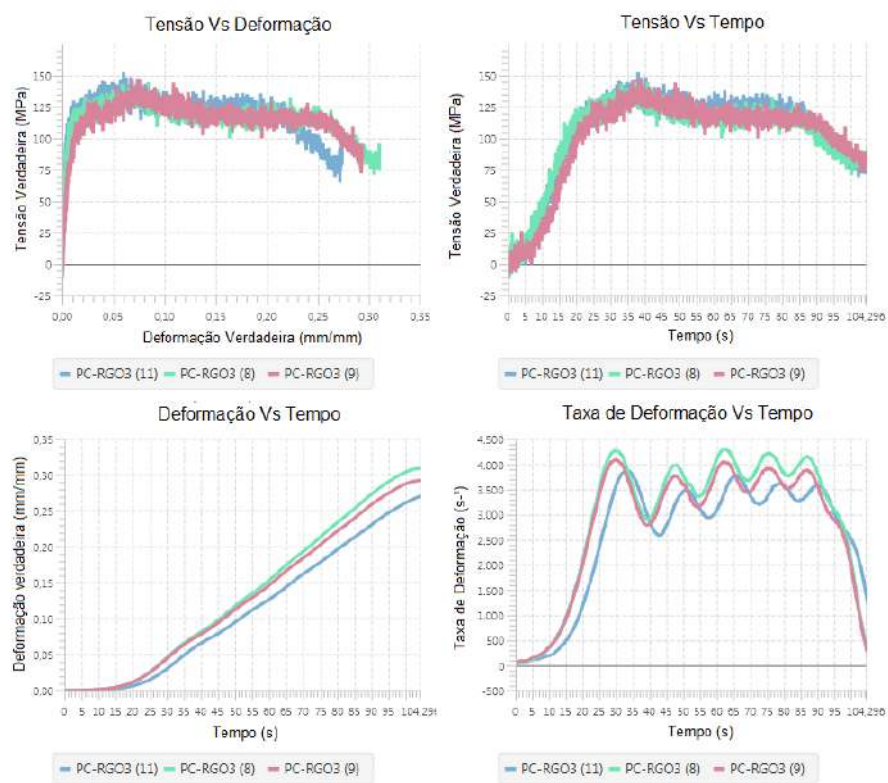


Figura 77 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.3.

Curvas tensão-deformação para os grupos PCM, PC/GO 0.1, PC/GO 0.3, PC/RGO 0.1 e PC/RGO 0.3 ensaiados sob a taxa de deformação de 4200 s^{-1} . Imagens exportadas do software Sure-Pulse.

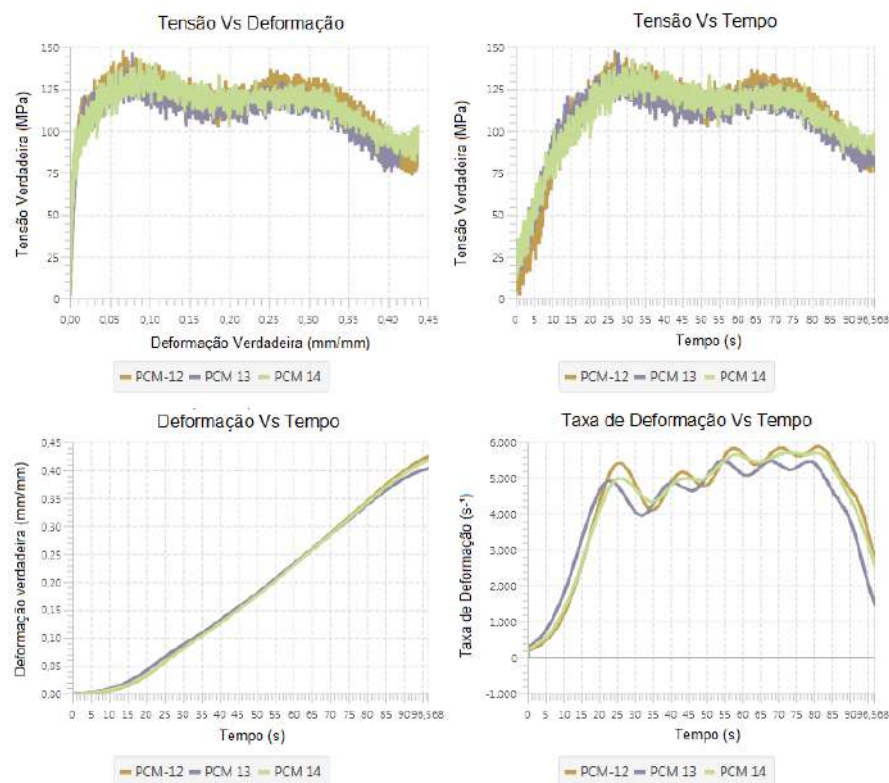


Figura 78 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PCM.

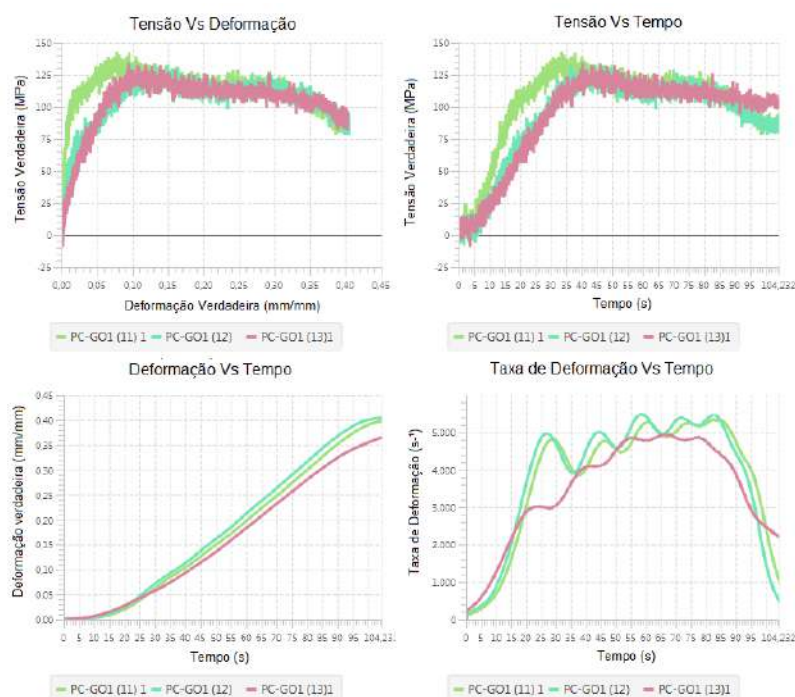


Figura 79 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.1.

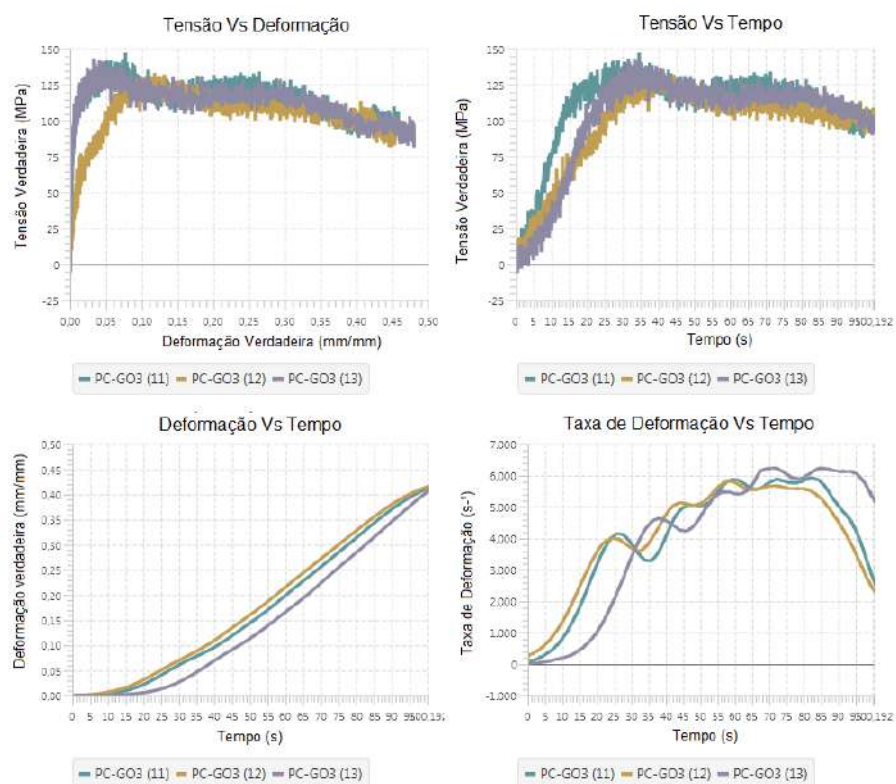


Figura 80 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/GO 0.3.

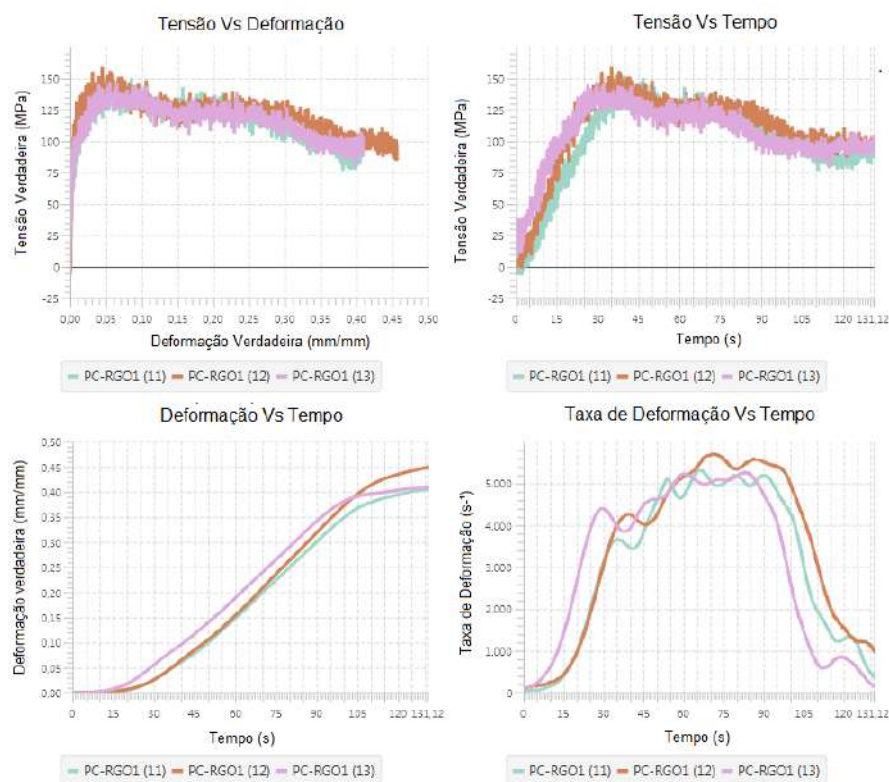


Figura 81 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.1.

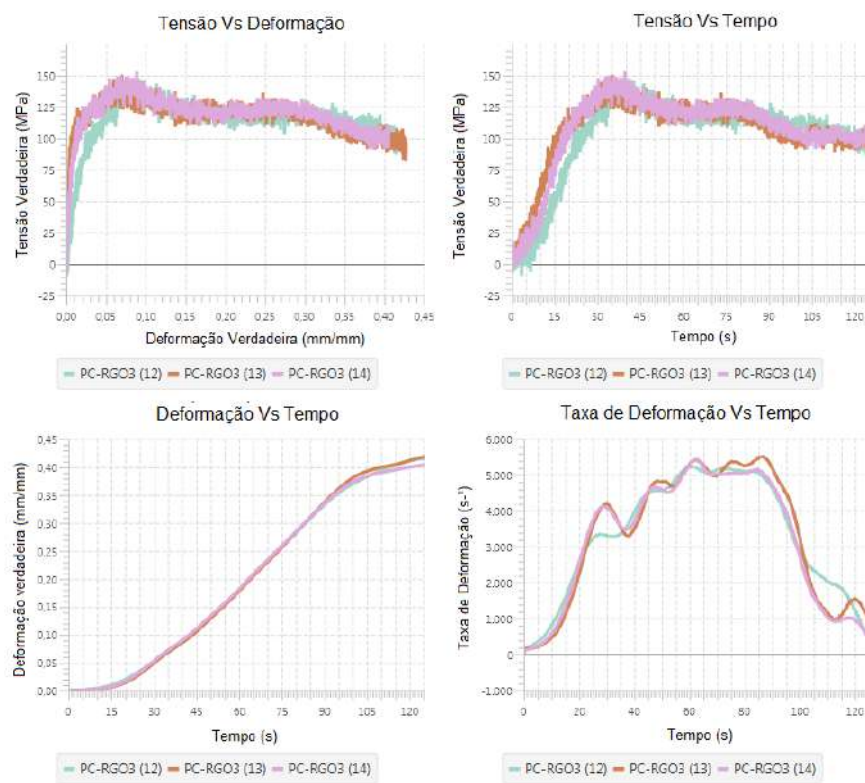


Figura 82 – Curvas obtidas no ensaio de barra Hopkinson para o grupo PC/RGO 0.3.

APÊNDICE H – ANÁLISE ESTATÍSTICA - ENSAIO DE BARRA HOPKINSON

Tabela 25 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 2200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	212,20	53,05	16,77	3,478	1,96859E-4
Resíduo	10	31,6	3,16			
Total	14	243,85				

*Aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) > F (tabelado).

Tabela 26 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 2200 s⁻¹.

	PCM	PC/GO 0.1	PC/GO 0.3	PC/RGO 0.1	PC/RGO 0.3
PCM	0	-	-	-	-
PC/GO 0.1	1,5547	0	-	-	-
PC/GO 0.3	1,88577	0,33106	0	-	-
PC/RGO 0.1	10,24675	8,69205	8,36098	0	-
PC/RGO 0.3	5,33597	3,78127	3,4502	4,91078	0

Valor tabelado de (q) para o teste de Tukey, ao nível de 5% significância = 4,33.

Tabela 27 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 3200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	191,25	47,81	1,1024	3,478	0,40726
Resíduo	10	433,71	43,371			
Total	14	624,96				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 28 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de tensão de escoamento obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 4200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	377,93	94,48	5,45102	3,478	0,01361
Resíduo	10	173,32	17,33			
Total	14	551,26				

*Aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) > F (tabelado).

Tabela 29 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 4200 s⁻¹.

	PCM	PC/GO 0.1	PC/GO 0.3	PC/RGO 0.1	PC/RGO 0.3
PCM	0	-	-	-	-
PC/GO 0.1	2,95798	0	-	-	-
PC/GO 0.3	0,72805	2,22992	0	-	-
PC/RGO 0.1	2,63209	5,59007	3,36014	0	-
PC/RGO 0.3	2,44626	5,40424	3,17431	0,18583	0

Valor tabelado de (q) para o teste de Tukey, ao nível de 5% significância = 4,33.

Tabela 30 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de deformação verdadeira obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 2200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	7,556E-4	1,89E-4	0,977	3,478	0,46219
Resíduo	10	0,00193	1,934E-4			
Total	14	0,00269				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 31 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de deformação verdadeira obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 3200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	0,00201	5,03069E-4	1,82051	3,478	0,20153
Resíduo	10	0,00276	2,76334E-4			
Total	14	0,00478				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 32 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de deformação verdadeira obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 4200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	0,006	0,0016	6,05	3,478	0,0097
Resíduo	0,003	2,6 E-4				
Total	14	0,009				

*Aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) > F (tabelado).

Tabela 33 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 4200 s⁻¹.

	PCM	PC/GO 0.1	PC/GO 0.3	PC/RGO 0.1	PC/RGO 0.3
PCM	0	-	-	-	-
PC/GO 0.1	2,74272	0	-	-	-
PC/GO 0.3	3,84195	6,58467	0	-	-
PC/RGO 0.1	0,50128	2,24144	4,34323	0	-
PC/RGO 0.3	1,33197	1,41074	5,17392	0,83069	0

Valor tabelado de (q) para o teste de Tukey, ao nível de 5% significância = 4,33.

Tabela 34 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de Tenacidade obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 2200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	7,556E-4	1,89E-4	0,977	3,478	0,46219
Resíduo	10	0,00193	1,934E-4			
Total	14	0,00269				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 35 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de Tenacidade obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 3200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	72,26328	18,06582	2,36169	3,478	0,12329
Resíduo	10	76,4954	7,64954			
Total	14	148,75868				

*Rejeita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) < F (tabelado).

Tabela 36 – Resultados da análise de variância (ANOVA) para as médias de Tenacidade obtidas para todos os grupos de avaliação sob taxa de deformação de 4200 s⁻¹.

Causas da variação	GL	SQ	SQM	F Calculado	F Tabelado	P-valor
Tratamentos	4	129,4777	32,36943	3,58136	3,478	0,04631
Resíduo	10	90,38303	9,0383			
Total	14	219,86073				

*Aceita-se a hipótese de que as médias são diferentes, pois F (calculado) > F (tabelado).

Tabela 37 – Análise do teste de Tukey: Taxa de deformação de 4200 s⁻¹.

	PCM	PC/GO 0.1	PC/GO 0.3	PC/RGO 0.1	PC/RGO 0.3
PCM	0	-	-	-	-
PC/GO 0.1	3,37957	0	-	-	-
PC/GO 0.3	1,64002	5,01959	0	-	-
PC/RGO 0.1	0,69688	4,07645	0,94314	0	-
PC/RGO 0.3	0,28368	3,09589	1,9237	0,98057	0

Valor tabelado de (q) para o teste de Tukey, ao nível de 5% significância = 4,33.