

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

GÉSSICA DA SILVA NICOLAU

**PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE
POLICARBONATO RECICLADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO VIA
SOLUTION BLOW-SPINNING E SUA RESISTÊNCIA A RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA**

**RIO DE JANEIRO
2024**

GÉSSICA DA SILVA NICOLAU

PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE NANOFIBRAS DE
POLICARBONATO RECICLADO E ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO VIA
SOLUTION BLOW-SPINNING E SUA RESISTÊNCIA A RADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA

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

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

Rio de Janeiro

2024

©2024

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).

Nicolau, Géssica da Silva.

Produção de nanocompósitos de nanofibras de policarbonato reciclado e óxido de grafeno reduzido via solution blow-spinning e sua resistência a radiação ultravioleta / Géssica da Silva Nicolau. – Rio de Janeiro, 2024.

96 f.

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia, Ciência e Engenharia dos Materiais, 2024.

1. Policarbonato reciclado; Óxido de grafeno reduzido (rGO); Solution blow-spinning (SBS); Nanofibras; Nanocompósitos; Irradiação ultravioleta (UV).

i. Weber, Ricardo Pondé (orient.) ii. Título

GÉSSICA DA SILVA NICOLAU

Produção de nanocompósitos de nanofibras de polycarbonato reciclado e óxido de grafeno reduzido via solution blow-spinning e sua resistência a radiação ultravioleta

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

Orientador(es): Ricardo Pondé Weber.

Aprovada em 08 de fevereiro de 2024, pela seguinte banca examinadora:



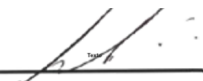
Prof. Ricardo Pondé Weber - D.Sc. do IME - Presidente




Prof. Daniele Cruz Bastos - D.Sc da UERJ



Prof. Karollyne Castro Monsore - D.Sc. da UNISUAM



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



Prof. Alaelson Vieira Gomes - D.Sc. do IME

Rio de Janeiro

2024

AGRADECIMENTOS

Principalmente à Deus pois "Tudo posso naquele que me fortalece."(Filipenses 4:13).

Agradeço imensamente aos meus queridos pais, Gilson e Arlete, e à minha irmã, Giselly, por estarem sempre ao meu lado, oferecendo apoio ao longo de toda a minha jornada. Graças a eles, tive as condições necessárias para estudar e me desenvolver profissionalmente.

Agradeço ao meu querido esposo, Caio Gomes, por todo o carinho, apoio, compreensão e paciência ao longo da minha jornada. Sua presença constante nos momentos desafiadores, com palavras de incentivo, nunca me deixou desistir. Te amo.

Aos meus amigos Isadora Gonçalves, Suzanne Oliveira, Karollyne Monsorens, Anderson Oliveira e Wesley Oliveira, por todos os conselhos, ajuda, incentivos, encorajamento e apoio que tornaram esta uma das melhores fases da minha vida. É um privilégio ter ao meu lado pessoas tão maravilhosas como vocês. Nunca conseguirei expressar completamente minha gratidão pelo apoio que me ofereceram quando mais precisei.

Expresso minha profunda gratidão ao meu orientador, Ricardo Pondé Weber, pelas correções precisas, incentivos constantes e pelas valiosas contribuições ao longo de todo o processo. Seus conhecimentos foram fundamentais, fazendo uma grande diferença no resultado final deste trabalho.

Expresso minha sincera gratidão ao Instituto Militar de Engenharia (IME), ao Instituto de Pesquisas da Marinha (IPqM) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela colaboração e valioso auxílio proporcionados durante a realização deste trabalho.

*It is not our abilities that show what we truly are
It is our choices.*

RESUMO

Os materiais poliméricos têm desempenhado um papel crucial nas últimas décadas em diversos setores industriais. Entre os principais polímeros no mercado mundial, destaca-se o Policarbonato (PC). Uma das consequências do aumento da produção de PC são os danos ambientais, uma vez que, são frequentemente descartados de maneira inadequada. Uma forma de amenizar esse impacto é através do reprocessamento do PC, pois, por ser um polímero termoplástico, pode ser fundido e facilmente remoldado. O processamento via solution blow-spinning (SBS) surge como um novo sistema simples, sendo considerado uma técnica vantajosa em relação a outras, devido aos equipamentos simples utilizados, o que gera baixo custo de produção. Este estudo tem como objetivo determinar parâmetros de processamento para produzir nanofibras e nanocompósitos de PC reciclado com óxido de grafeno reduzido (rGO) utilizando o processamento via SBS. Para produzir as nanofibras, utilizaram-se três tipos de concentrações de PC reciclado: 5%, 10% e 15% mg/ml. Para o uso do rGO, foi realizado um processo de sonicação por 2, 4, 8 e 12 horas, a fim de reduzir seu tamanho. Para a produção dos nanocompósitos, utilizou-se a concentração de 15% mg/ml de PC reciclado e 1% mg/ml de rGO sonificado por 12 horas. Também, foi avaliada a influência da irradiação por ultravioleta (UV) por 48 e 96 horas nos nanocompósitos produzidos. Foram realizadas as análises de Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (EITF-RTA), Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados indicaram que as concentrações de 5% e 10% de PC reciclado produzem gotículas micrométricas, sendo a concentração de 15% ideal para produzir nanofibras homogêneas com diâmetro médio de 27,86 nm e sem a formação de gotículas. Os resultados obtidos pela EITF-RTA indicaram que o processamento SBS produz degradação no PC, ocasionada pela cisão entre as ligações do grupo carbonila, sendo identificada pelo surgimento da banda de absorvância próxima de 1500 cm^{-1} (alongamento do anel e vibração esquelética de compostos fenil). A análise de DRX indicou que, após o processamento SBS, houve um aumento no grau de cristalinidade, sendo mais evidente nos nanocompósitos produzidos. O aumento da cristalinidade pode estar relacionado à orientação nas cadeias poliméricas devido ao estiramento proporcionado pelo SBS. A ATG confirmou a degradação causada pelo processamento SBS, pois houve uma redução no valor da temperatura inicial de decomposição térmica das amostras em comparação ao PC reciclado. No entanto, foi observado que ao adicionar as partículas de rGO, ocorreu um aumento nas propriedades térmicas. Esse fato está de acordo com a boa resistência térmica que o rGO proporciona ao ser incorporado em matrizes poliméricas. O processamento SBS produziu filmes formados por nanofibras com coloração branca. Já os nanocompósitos apresentaram coloração escura devido à adição do rGO e, após a irradiação por UV, mostraram coloração amarelada, que ocorre devido à degradação nos grupos cromóforos presentes no PC. Na análise de MEV dos nanocompósitos, é possível identificar que as partículas de rGO foram envolvidas pelas nanofibras, indicando que houve uma boa interação entre matriz e reforço. A partir dos resultados, foi possível desenvolver parâmetros de processamento via SBS para produzir nanofibras e nanocompósitos de PC reciclado com rGO, indicando que, de fato, a irradiação por UV aumenta a degradação nos nanocompósitos.

Palavras-chave: Policarbonato reciclado; Óxido de grafeno reduzido (rGO); Solution blow-spinning (SBS); Nanofibras; Nanocompósitos; Irradiação ultravioleta (UV).

ABSTRACT

Polymeric materials have played a crucial role in recent decades in several industrial sectors. Among the main polymers on the world market, Polycarbonate (PC) stands out. One of the consequences of increased PC production is environmental damage, as they are often discarded inappropriately. One way to mitigate this impact is through PC reprocessing, as, as it is a thermoplastic polymer, it can be melted and easily remolded. Processing via solution blow-spinning (SBS) appears as a new simple system, being considered an advantageous technique in relation to others, due to the simple equipment used, generating low production costs. This study aims to determine processing parameters to produce recycled PC nanofibers and nanocomposites with reduced graphene oxide (rGO) using SBS processing. To produce the nanofibers, three types of concentrations of recycled PC were used: 5% 10% and 15% mg/ml. To use rGO, a sonication process was carried out for 2, 4, 8 and 12 hours in order to reduce its size. For the production of nanocomposites, a concentration of 15% mg/ml of recycled PC and 1% mg/ml of rGO was used sonicated for 12 hours. The influence of ultraviolet (UV) irradiation for 48 and 96 hours on the nanocomposites produced was also evaluated. Analyzes of Fourier Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance (EITF-RTA), X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetric Analysis (ATG) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results indicated that concentrations of 5% and 10% of recycled PC produce micrometric droplets, with a concentration of 15% being ideal for produce homogeneous nanofibers with an average diameter of 27.86 nm and without the formation of droplets. The results obtained by EITF-RTA indicated that SBS processing produces degradation in PC, caused by the scission between the bonds of the carbonyl group, being identified by the appearance of the absorbance band close to 1500 cm^{-1} (ring stretching and skeletal vibration of phenyl compounds). XRD analysis indicated that, after SBS processing, there was an increase in the degree of crystallinity, which was more evident in the nanocomposites produced. The increase in crystallinity may be related to the orientation in the polymer chains due to stretching provided by SBS. ATG confirmed the degradation caused by SBS processing, as there was a reduction in the initial thermal decomposition temperature of the samples compared to recycled PC. However, it was observed that when adding rGO particles, an increase in thermal properties occurred. This fact is in line with the good thermal resistance that rGO provides when incorporated into polymeric matrices. SBS processing produced films formed by nanofibers with a white color. The nanocomposites showed a dark color due to the addition of rGO and, after UV irradiation, they showed a yellowish color, which occurs due to the degradation of the chromophore groups present in the PC. In the SEM analysis of the nanocomposites, it is possible to identify that the rGO particles were surrounded by the nanofibers, indicating that there was a good interaction between matrix and reinforcement. From the results, it was possible to develop processing parameters via SBS to produce recycled PC nanofibers and nanocomposites with rGO, indicating that, in fact, UV irradiation increases degradation in nanocomposites.

Keywords: Recycled polycarbonate; Reduced graphene oxide (rGO); Solution blow-spinning (SBS); Nanofibers; Nanocomposites; Ultraviolet irradiation (UV).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Os quatro componentes da disciplina ciência e engenharia de materiais e seu inter-relacionamento (FONTE: Calister, 2012).	19
Figura 2 – Exemplo de mero (A) e macromolécula (B) (Adaptada pelo autor). . .	20
Figura 3 – Estrutura cristalina dos polímeros semicristalinos.(Adaptada pelo autor). .	21
Figura 4 – Grupo Carbonato.(Adaptada pelo autor).	22
Figura 5 – Estrutura de alguns policarbonatos alifáticos. (Adaptada pelo autor). .	23
Figura 6 – Reagentes e Produtos na síntese do PC Bisfenol-A. (Adaptada pelo autor).	23
Figura 7 – Etapas da síntese do Policarbonato de Bisfenol-A. (Adaptado pelo autor). .	24
Figura 8 – Estrutura de um material compósito. (Adaptado pelo autor).	26
Figura 9 – Tipos de reforços em materiais compostos. (Adaptado pelo autor). . .	28
Figura 10 – Estrutura do grafeno. (Adaptado pelo autor).	29
Figura 11 – Estrutura esquemática do óxido de grafeno.(Adaptado pelo autor). . .	30
Figura 12 – Principais termoplásticos Taxa de crescimento do consumo mundial, por polímero (2005–2012 e 2012–2017) (FONTE Abeykoon et al, 2021).	33
Figura 13 – Diagrama esquemático da técnica de Solution Blow Spinning (FONTE Zhang et al, 2020).	36
Figura 14 – Vista esquemática da configuração de fiação de fibra pela técnica SBS (FONTE Vasireddi et al, 2019).	36
Figura 15 – Número de estudos publicados no SBS. Os dados para 2020 são de março (FONTE Dadol et al, 2020).	38
Figura 16 – Raios ultravioletas e suas absorções pela camada de ozônio. (FONTE Conhecimento Científico).	40
Figura 17 – Foto-oxidação do Policarbonato de Bisfenol-A. (Adaptado pelo autor). .	42
Figura 18 – Mecanismo proposto para oxidação do anel aromático. (Adaptado pelo autor).	42
Figura 19 – Policarbonato cedido pela empresa WS Moldes.	43
Figura 20 – Etapas da metodologia empregada.	44
Figura 21 – Equipamento aerógrafo comercial e agulha interna.	45
Figura 22 – Processo de solubilização.	45
Figura 23 – Sistema do processamento SBS.	46
Figura 24 – Análises realizadas.	47
Figura 25 – Análises propostas.	49
Figura 26 – Resultados das medidas dos grãos de PC reciclado.	51
Figura 27 – Amostra PCsolubilizado10% durante a etapa de cristalização.	52
Figura 28 – Resultados do tempo de solubilização e cristalização.	52

Figura 29 – Resultados do FTIR-ATR.	54
Figura 30 – Espectros de FTIR indicando a banda de absorvância próxima de 1500cm^{-1}	55
Figura 31 – Espectros de FTIR indicando a banda de absorvância próxima de 830cm^{-1}	55
Figura 32 – Difratoograma das amostras.	57
Figura 33 – Curvas típicas de ATG do policarbonato em cada condição.	58
Figura 34 – Curvas de TGA e DrTGA do PCreciclado.	59
Figura 35 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsolubilizado5%.	59
Figura 36 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsolubilizado10%.	60
Figura 37 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsolubilizado15%.	60
Figura 38 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsbs5%.	61
Figura 39 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsbs10%.	61
Figura 40 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsbs15%.	62
Figura 41 – Aspecto visual do PCsbs5% e PCsbs10%.	63
Figura 42 – Aspecto visual do PCsbs15%.	64
Figura 43 – Micrografia com $500\mu\text{m}$ do PCreciclado.	64
Figura 44 – Micrografia com $100\mu\text{m}$ do PCsbs5%.	65
Figura 45 – Micrografia com $40\mu\text{m}$ do PCsbs5%.	65
Figura 46 – Micrografia com $100\mu\text{m}$ do PCsbs10%.	66
Figura 47 – Micrografia $100\mu\text{m}$ das gotículas do PCsbs10%.	66
Figura 48 – Micrografia com $100\mu\text{m}$ do PCsbs15%.	67
Figura 49 – Micrografia com $10\mu\text{m}$ do PCsbs15%.	68
Figura 50 – Micrografia de uma nanofibra do PCsbs15% com $1\mu\text{m}$	68
Figura 51 – Micrografia com $5\mu\text{m}$ do PCsbs15%.	69
Figura 52 – Histograma dos diâmetros das nanofibras das amostras PCsbs15%.	69
Figura 53 – Espectrograma do rGO.	70
Figura 54 – Difratoograma do rGO.	72
Figura 55 – Curvas de TGA e DrTGA do rGO.	72
Figura 56 – Micrografia com $50\mu\text{m}$ do rGO.	73
Figura 57 – Micrografia do rGO após 2 horas de sonicação com $200\mu\text{m}$	74
Figura 58 – Micrografia do rGO após 4 horas de sonicação com $200\mu\text{m}$	74
Figura 59 – Micrografia do rGO após 8 horas de sonicação com $100\mu\text{m}$	75
Figura 60 – Micrografia do rGO após 12 horas de sonicação com $100\mu\text{m}$	75
Figura 61 – Tamanho das partículas do rGO.	76
Figura 62 – Micrografia do rGO após 12h de sonicação com $5200\mu\text{m}$	77
Figura 63 – Espectrograma dos nanocompósitos.	78
Figura 64 – Espectros de FTIR-ATR indicando a banda de absorvância próximas de 1500cm^{-1} dos nanocompósitos.	79

Figura 65 – Difratoograma dos nanocompósitos.	80
Figura 66 – Curvas de TGA dos nanocompósitos.	81
Figura 67 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb15%rGO.	82
Figura 68 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb15%rGO48UV.	82
Figura 69 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb15%rGO96UV.	83
Figura 70 – Aspecto visual da amostra PCsb15%rGO.	84
Figura 71 – Aspecto visual da amostra PCsb15%rGO48UV.	84
Figura 72 – Aspecto visual da amostra PCsb15%rGO96UV.	84
Figura 73 – Micrografia da amostra PCsb15rGO com 50 μ m.	85
Figura 74 – Micrografia da amostra PCsb15rGO com 5 μ m.	85
Figura 75 – Micrografia das amostras (A) PCsb15%rGO48UV e (B) PCsb15%rGO96UV com 5 μ m.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do Policarbonato	25
Tabela 2 – Tipos de degradação em polímeros	39
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras.	50
Tabela 4 – Valores do IO das amostras de PC antes e após os processamentos. . .	56
Tabela 5 – Áreas cristalinas, amorfas e os índices de cristalinidade (X_c) das amostras de PCreciclado e processadas por SBS.	57
Tabela 6 – Valores da T_{onset} encontrado para cada amostra de PC antes e após os processamentos.	62
Tabela 7 – Picos característicos encontrados no rGO.	71
Tabela 8 – Percentual de redução do tamanho das partículas de rGO.	76
Tabela 9 – Nomenclatura dos nanocompósitos produzidos.	77
Tabela 10 – Intensidade dos picos de Transmitância e IO dos nanocompósitos. . . .	79
Tabela 11 – valores de comparação dos IO do PCreciclado, da nanofibra de PCsbs15% e dos nanocompósitos.	80
Tabela 12 – Índice de cristalinidade dos nanocompósitos	81
Tabela 13 – Valor da T_{onset} para cada nanocompósito	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	Análise Termogravimétrica
BPA	Bisfenol-A
DRX	Difração de raios-X
DSC	Calorimetria de Varredura Diferencial
FTIR-ATR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reduzido
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IPqM	Instituto de Pesquisa da Marinha
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MM	Massa molecular
PC	Policarbonato
PET	Poli (Tereftalato de Etileno)
PM	Peso molecular
SBS	<i>Solution Blow-Spinning</i>
UV	Ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
nm	Nanometro
μm	Micrômetro
I_c	Índice de cristalinidade
T_c	Temperatura de Cristalização
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Fusão Cristalina
T_{onset}	Temperatura do início da degradação
M_n	Numérico médio
M_v	Viscosimétrico médio
M_w	Ponderal médio
M_z	Massa molecular Z

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	JUSTIFICATIVA	17
1.2	OBJETIVO DO ESTUDO	18
1.2.1	OBJETIVO ESPECIFICO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	CONCEITOS BÁSICOS SOBRE MATERIAIS POLIMÉRICOS	19
2.2	POLICARBONATO (PC)	22
2.2.1	USO DA RECICLAGEM DO POLICARBONATO	25
2.3	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	26
2.3.1	ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	28
2.3.2	NANOFIBRAS	31
2.4	PROCESSAMENTOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS	32
2.4.1	TÉCNICA DE SOLUBILIZAÇÃO	34
2.4.2	<i>SOLUTION BLOW-SPINNING</i> (SBS)	35
2.5	DEGRADAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS	38
2.5.1	RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA EM MATERIAIS POLIMÉRICOS	39
2.5.2	RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA NO POLICARBONATO	41
3	MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1	MATERIAIS	43
3.2	MÉTODOS	44
3.2.1	PARÂMETROS PARA A PRODUÇÃO DAS NANOFIBRAS	44
3.2.2	PARÂMETROS DO PROCESSO DE SONICAÇÃO	46
3.2.3	PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	46
3.2.4	PARÂMETROS DA DEGRADAÇÃO POR ULTRAVIOLETA (UV)	47
3.3	METODOLOGIA DOS ENSAIOS EMPREGADOS	47
3.3.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)	48
3.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	48
3.3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	49
3.3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	PARÂMETROS DE PROCESSAMENTO PARA OBTER NANOFIBRAS	50

4.1.1	ANÁLISE DO POLICARBONATO RECICLADO	50
4.1.2	TEMPO DE SOLUBILIZAÇÃO E CRISTALIZAÇÃO	51
4.1.3	RESULTADOS OBTIDOS PELA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER COM REFLECTÂNCIA TOTAL ATENU- ADA (EITF-RTA)	53
4.1.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	56
4.1.5	RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	58
4.1.6	ASPECTO VISUAIS	63
4.1.7	RESULTADOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	64
4.2	PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO (RGO)	70
4.2.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOU- RIER COM REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR) DO RGO	70
4.2.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO RGO	71
4.2.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DO RGO	72
4.2.4	REDUÇÃO DA PARTÍCULA DE RGO	73
4.3	PRODUÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	77
4.3.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOU- RIER COM REFLECTÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR) DOS NANO- COMPÓSITOS	78
4.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS NANOCOMPÓSITOS	80
4.3.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS NANOCOMPÓSITOS	81
4.3.4	ASPECTOS VISUAIS DOS NANOCOMPÓSITOS	84
4.3.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS NANOCOMPÓ- SITOS	85
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
6	CONCLUSÃO	88
7	SUGESTÕES FUTURAS	89
	REFERÊNCIAS	90

1 INTRODUÇÃO

A cada ano são desenvolvidos novas técnicas e tipos de processamentos para os materiais poliméricos, em diversos setores industriais, como o automobilístico, aeroespacial, construção civil, farmacêutico, alimentício, entre outros. Os materiais poliméricos possuem excelentes propriedades, como baixos custo e densidade, excelentes propriedades físico-químicas, versatilidade no comportamento mecânico, entre outras (1).

Entre os polímeros produzidos mundialmente, destaca-se o policarbonato (PC), pois sua produção cresce anualmente devido ao seu amplo emprego em diversos setores da indústria. As principais propriedades do PC são à sua alta estabilidade térmica, resistência ao impacto e transparência. Estima-se que, em 2024, a produção global anual chegará a mais de 7 milhões de toneladas. O PC é um termoplástico formado por poliésteres do ácido carbônico e apresenta na sua cadeia principal o grupo carbonato. O PC mais utilizado na produção de plásticos de engenharia é obtido pela policondensação interfacial do fosgênio com o bisfenol-A (BPA) (1)(2)(3).

Com a crescente demanda de materiais poliméricos, o aumento dos resíduos plásticos vem crescendo e preocupando os ambientalistas. Sendo assim, a reciclagem de materiais poliméricos e utilização destes como subprodutos industriais são alternativas sustentáveis de reduzir o uso de material virgem e o descarte inadequado. Neste contexto, o desenvolvimento de diversas pesquisas vem sendo realizado, a fim de encontrar usos inovadores e sustentáveis para esta categoria de materiais (4)(5)

A busca por materiais com elevadas propriedades, e principalmente, multifuncionais em diferentes aplicações industriais, promoveu o desenvolvimento dos nanocompósitos, considerados como os materiais do século XXI. Os nanocompósitos possuem a mesma definição de materiais compósitos, ou seja, a combinação de pelo menos dois tipos de materiais, um considerado matriz e outro reforço, insolúveis entre si e com propriedades diferentes dos materiais combinados, porém para ser classificado como um nanocompósito, é necessário que pelo menos um desses materiais esteja em escala nanométrica. Em geral, os nanocompósitos têm como objetivo 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 (6)(7)(8).

A utilização do grafeno e do óxido de grafeno, como materiais de reforço em nanocompósitos, cresce anualmente, já que, tendem a proporcionar uma maior rigidez e resistência. O óxido de grafeno pode ser obtido através da sua funcionalização por esfoliação do grafeno, consistindo em regiões intercaladas com carbonos hibridizados do tipo sp^2 e sp^3 , além de apresentar 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 sua geometria bidimensional pode ser responsável pela maior rigidez obtida no compósito (9)(10).

Entre as matrizes utilizadas nestes nanocompósitos estão as nanofibras com importantes aplicações como na área da biomedicina, construção civil, indústria aeroespacial e automobilística, entre outras. Os crescentes estudos sobre nanofibras estão relacionados a sua vasta aplicabilidade devido à redução do diâmetro quando comparadas com as fibras. Esses estudos indicam que a redução do diâmetro da nanofibra afeta diretamente suas propriedades, além de melhorar substancialmente sua molhabilidade no reforço, uma vez que a superfície de contato é aumentada (11)(12).

O processamento por *Solution Blow-Spinning* (SBS) vem sendo estudado e utilizado para a produção de diversos materiais poliméricos termoplásticos, pois, além de ser um processamento economicamente viável, comparado a outros processamentos, é de fácil manuseio e pode produzir nanofibras poliméricas (13)(14)(15).

Apesar da grande aplicabilidade do PC, quando exposto ao meio ambiente ele tende a sofrer com os intemperismos, que influenciam tanto na alteração de sua aparência (amarelamento) quanto em suas propriedades mecânicas, decorrentes das reações químicas. A irradiação por Ultravioleta (UV) é uma dessas intempéries que proporciona a degradação do PC quando exposto ao meio externo. Sendo assim, o estudo de como os intemperismos influenciam as propriedades físico-químicas é extremamente importante (16)(17)(18).

1.1 Justificativa

As discussões acerca de pautas ambientais permeiam o cotidiano. Quando se trata de polímeros, o debate recai sobre a reciclagem, essa que vem se tornando de grande interesse devido ao consumo em larga escala de tais materiais e ao alto potencial de reutilização que eles possuem, como no caso do policarbonato (PC).

Uma alternativa para processar o PC é utilizando a técnica de processamento *Solution Blow-Spinning* (SBS), já que, possui baixo custo e vasta aplicação. Essa técnica permite a produção de fibras e compósitos, em escala macro, micro e nano, que podem ser aplicados em diversas áreas, desde setores industriais até na área da saúde.

A irradiação por Ultravioleta (UV) influencia a vida útil do PC, pois induz a degradação nos grupos cromóforos e nos grupos voláteis ocasionando a auto oxidação. Sendo assim, o uso do óxido de grafeno reduzido (rGO) como reforço em matrizes de PC pode ser uma alternativa para melhorar as propriedades do PC, já que, o rGO possui boa interação interfacial, boa condutividade elétrica, proporciona melhor estabilidade e propriedades térmicas.

Dentro desse contexto, a reciclagem do PC é fundamental, uma vez que está entre os polímeros que mais são comercializados. Portanto, o presente trabalho propõe pela primeira vez desenvolver nanofibras e nanocompósitos com rejeitos industriais de PC e estudar a influência da irradiação por UV nesses materiais.

1.2 Objetivo do Estudo

O trabalho tem como objetivo produzir, pelo processamento de *Solution Blow-Spinning* (SBS), um nanocompósito de nanofibras de PC reciclado reforçado com o óxido de grafeno reduzido (rGO), bem como caracterizar suas propriedades físico-químicas, térmicas e microestruturais. Após a produção e caracterização desse nanocompósito será avaliada sua degradação pela irradiação por Ultravioleta (UV). Para atingir este objetivo as seguintes etapas serão seguidas:

1.2.1 Objetivo Especifico

- Encontrar os parâmetros de processamento por *Solution Blow-Spinning* (SBS) para produzir nanofibras de policarbonato reciclado.
- A partir destes parâmetros, produzir o nanocompósito de nanofibras de policarbonato e óxido de grafeno reduzido (rGO) pelo processamento *Solution Blow-Spinning* (SBS).
- Submeter os nanocompósitos produzidos à degradação pela irradiação por Ultravioleta (UV).
- Caracterizar estes nanocompósitos através das propriedades físico-químicas, térmicas e microestrutural.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Conceitos básicos sobre materiais poliméricos

O desenvolvimento e o avanço nas sociedades estão ligados diretamente às habilidades de produzir e manipular materiais para atender às suas necessidades. Logo, as tecnologias presentes estão associadas à disponibilidade de materiais adequados. A ciência dos materiais é um ramo dentro da engenharia que estuda as relações entre as estruturas e as propriedades dos materiais, a fim de desenvolver, aperfeiçoar e/ou criar novos materiais. A ciência dos materiais é baseada em 4 pilares, associados a um material, como mostrado na figura 1 que são: Produto/Aplicação; Processamento; Estrutura/Composição e Propriedades (19)(20)(21).

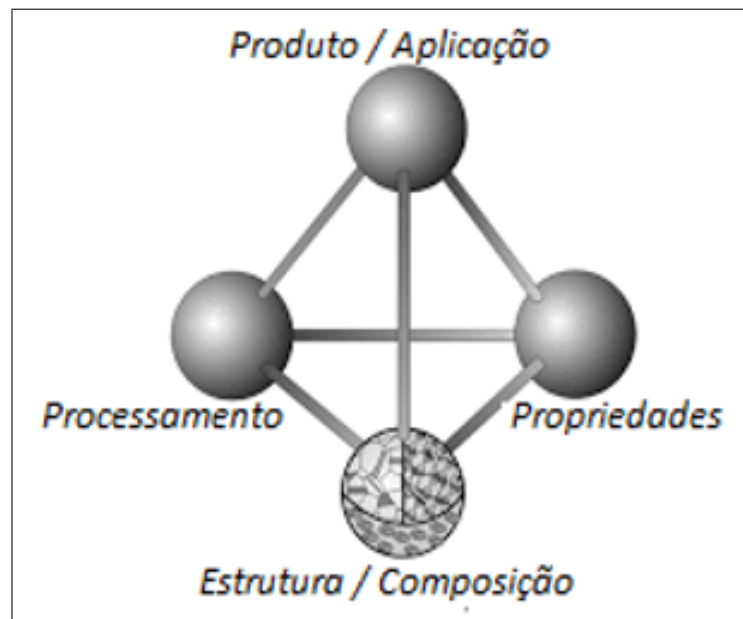


Figura 1 – Os quatro componentes da disciplina ciência e engenharia de materiais e seu inter-relacionamento (FONTE: Calister, 2012).

Os materiais sólidos são classificados em três categorias básicas: metálicos, cerâmicos e poliméricos. Essa divisão está baseada em relação à composição química e estrutura atômica do material. Existem também outras categorias, tais como semicondutores, biomateriais, compósitos, entre outros (19)(20).

Os polímeros podem ser de origem natural (óleos, glicerol, celulose, látex, etc.) ou sintética (carvão mineral (hulha) ou petróleo (Nafta)). Sua estrutura química é composta por macromoléculas, que por sua vez é composta por meros (unidades químicas de repetição) que estão ligados entre si por ligação do tipo covalente. Na figura 2 é exemplificado a

estrutura de um mero e de uma macromolécula que é formada a partir deste mero (19)(20)(22).

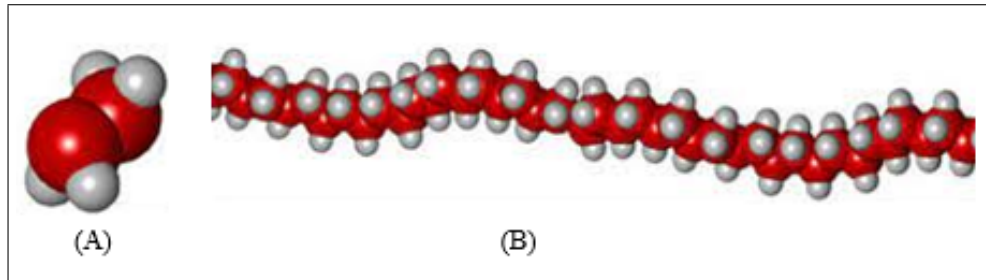


Figura 2 – Exemplo de mero (A) e macromolécula (B) (Adaptada pelo autor).

Em relação aos materiais poliméricos, um fator muito importante que determina as propriedades físicas, mecânicas e químicas é a massa molecular (MM) e peso molecular (PM). Nos polímeros sintéticos, o PM é encontrado na ordem de grandeza entre 10^4 e 10^6 e quando possui um baixo PM, menor que 10^4 , é classificado como oligômero. Com o aumento da MM ocorre um aumento no entrelaçamento e emaranhamento nas cadeias poliméricas o que proporciona uma limitação na movimentação molecular das cadeias. A MM pode ser calculada estatisticamente através das equações do Numérico Médio, Ponderal Médio e Viscosimétrico Médio (19)(20)(22):

A equação do Numérico Médio (M_n) é calculada através do número de moléculas (N_i) e peso molecular das moléculas (M_i). Como mostrado na equação 2.1.

$$M_n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

No Ponderal Médio (M_w) o valor obtido é maior do que o valor no Numérico Médio, pois valoriza a característica dominante dos polímeros, uma vez que utiliza a massa da fração (W_i), como demonstrado na equação 2.2.

$$M_w = \frac{\sum N_i \times (M_i)^2}{\sum N_i \times M_i} = \frac{\sum W_i \times M_i}{W_i} \quad (2.2)$$

O Viscosimétrico Médio (M_v), equação 2.3, é determinado pela viscosimetria, sendo baseado na propriedade do polímero de produzir solução viscosa, mesmo a grandes diluições. Utiliza-se uma constante que depende de três fatores: do polímero, do solvente e da temperatura.

$$M_v = \left(\frac{\sum N_i \times (M_i)^{1+a}}{\sum N_i \times M_i} \right)^{\frac{1}{a}} \quad (2.3)$$

O Grau de Dispersão é obtido pela divisão da (M_w)/(M_n) e é um indicativo da distribuição dos pesos moleculares dos polímeros.

O modo como as cadeias estão organizadas (dispersas no meio) é de extrema importância, pois afeta diretamente as propriedades físicas, químicas e mecânicas do polímero. Polímeros que apresentam cadeias do tipo lineares e/ou ramificadas são classificados como termoplásticos e quando submetidos a um aumento de temperatura ou pressão atingem sua temperatura de transição vítrea (T_g), tornando-se fluídos (23)(21).

As cadeias quando com organização do tipo cruzadas (com alta densidade de ligações cruzadas) e/ou em rede, formam os polímeros classificados como termorrígidos. Esses materiais quando submetidos a um aumento da temperatura ou pressão suas propriedades físicas não se alteram facilmente, sendo insolúveis e infusíveis (21)(24)(25).

A cristalinidade dos polímeros é outro fator relevante, visto que, podem existir no estado amorfo ou no estado cristalino. Entretanto, na maioria dos casos a estrutura de um polímero se apresenta amorfa ou parcialmente cristalina. O estado do tipo amorfo é caracterizado pelo emaranhado de cadeias moleculares, que estão enroladas aleatoriamente, sem qualquer ordem estrutural. Já no estado do tipo cristalino as cadeias moleculares estão dispostas de forma organizada (empacotadas). Sendo assim, nos polímeros semicristalinos o arranjo atômico é mais complexo, pois possui regiões tanto cristalinas como amorfas, como mostrado na figura 3 (19)(20)(21).

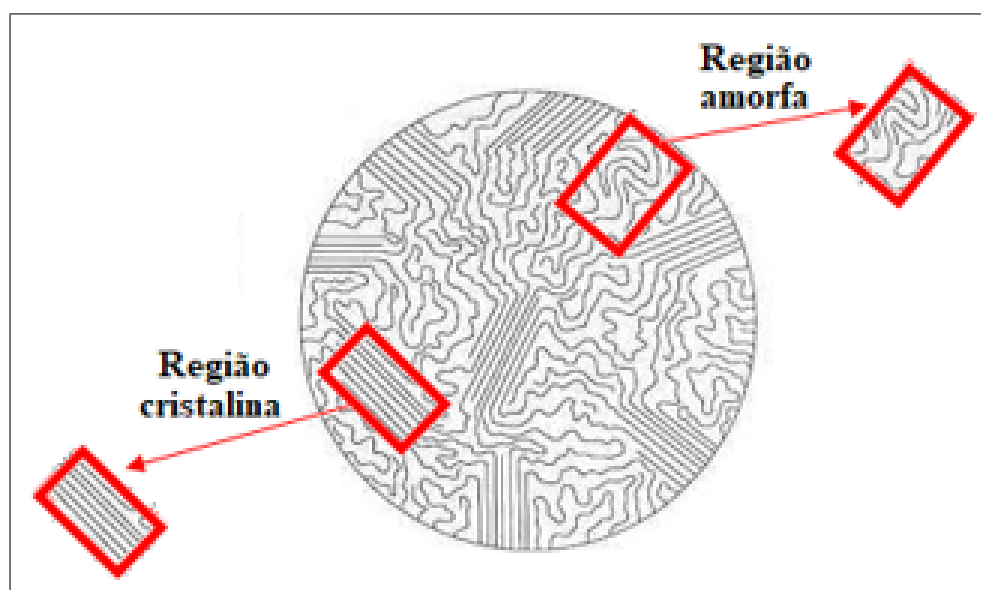


Figura 3 – Estrutura cristalina dos polímeros semicristalinos.(Adaptada pelo autor).

As propriedades mecânicas, físico-químicas, densidade e opacidade estão diretamente relacionadas com a cristalinidade dos polímeros. Existem diversas técnicas de caracterização capazes de avaliar o grau de cristalinidade do polímero, tais como: Difração de raios X (DRX) e Calorimetria de Varredura Diferencial (CVD) (20)(22).

O comportamento térmico dos materiais poliméricos é extremamente importante no âmbito da aplicação, pois a temperatura é uma das grandes problemáticas dos polímeros.

As transições térmicas podem ser de 1ª ordem (fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c)) e de 2ª ordem (relaxações secundárias e transição vítrea (T_g))(19)(20)(21).

A análise do comportamento térmico permite obter informações sobre as transições termodinâmicas observadas nos polímeros. As relaxações secundárias são movimentos moleculares mais localizados e que ocorrem em temperaturas inferiores da T_g . O valor da T_g é a média da faixa de temperatura em que as cadeias poliméricas, na fase amorfa, adquirem mobilidade. Já o valor da T_m é equivalente à média da temperatura que ocorre a fusão dos cristalitos, gerada pela quebra das forças intermoleculares. O valor fornecido pela T_c é referente ao resfriamento do polímero fundido que gera a formação de cristalitos (20).

2.2 Policarbonato (PC)

Na indústria existem diversos tipos de polímeros como o Polipropileno, Poliuretano, Poliestireno, Poliamida, Policarbonato, entre outros. Dentre essa variedade destaca-se o Policarbonato (PC), pois tem sido amplamente usado em aplicações que requerem transparência e transmissão de luz. O PC apresenta excelentes propriedades como sua alta resistência ao impacto, baixa absorção de umidade, boa usinagem, biocompatibilidade e custo relativamente baixo (2)(3)(16).

Historicamente a primeira síntese do PC foi em 1898. Porém, somente em 1941 com a descoberta de uma fibra de Poli (Etileno Tereftalato), pelos cientistas Whinfield e Dickson, que de fato gerou o interesse na pesquisa e desenvolvimento de outros polímeros contendo anéis aromáticos na cadeia principal. Em 1958, com o desenvolvimento do policarbonato de bisfenol A, foi produzido então os primeiros materiais pela *General Electric Company* nos Estados Unidos (16)(26).

Quimicamente os policarbonatos são Poliésteres do Ácido Carbônico e apresentam o grupo Carbonato, figura 4, na sua cadeia principal, podendo ser do tipo alifático ou aromático, figura 5 (2)(3).

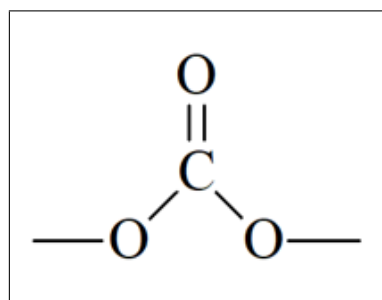


Figura 4 – Grupo Carbonato.(Adaptada pelo autor).

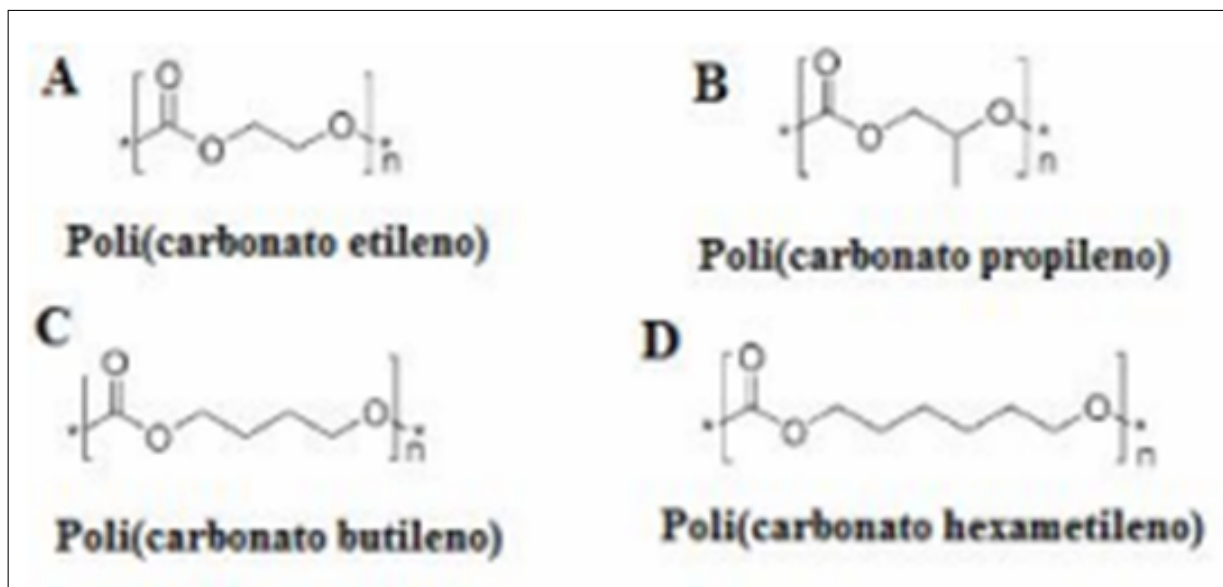


Figura 5 – Estrutura de alguns policarbonatos alifáticos. (Adaptada pelo autor).

Na preparação dos policarbonatos aromáticos podem ser usados diversos tipos de bisfenóis, contudo na produção dos plásticos de engenharia utiliza-se o Bisfenol-A (BPA). A síntese do BPA é realizada por meio de reações de policondensação interfacial entre o bisfenol-A e o fosgênio. Logo, sua estrutura química é formada por anéis aromáticos e grupos Carbonato em sua cadeia principal, e ligada à cadeia principal os grupos Metila, em que o grupo funcional cromóforo é o Carbonato. Como exemplificado na figura 6 (27)(28).

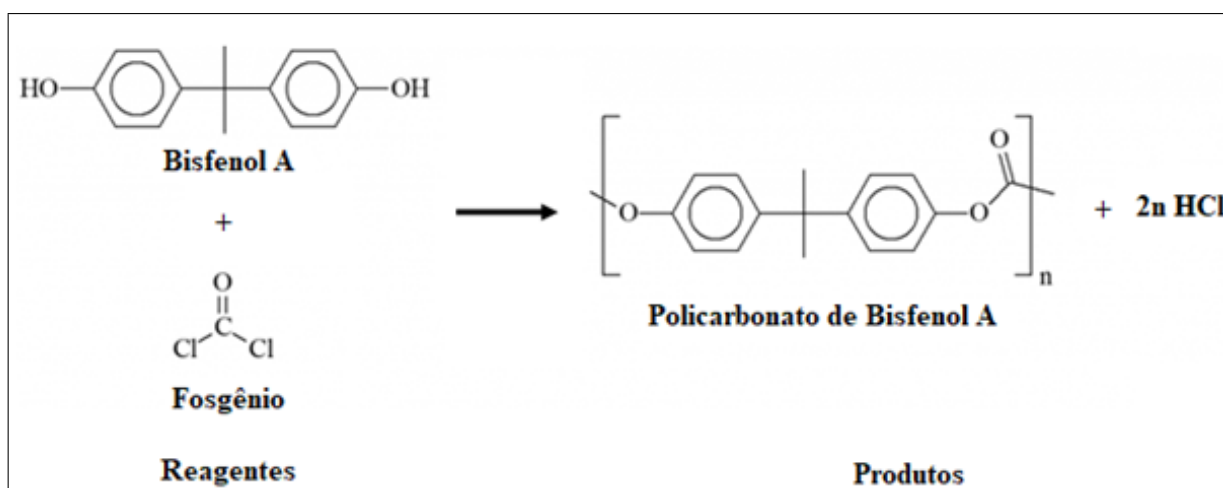


Figura 6 – Reagentes e Produtos na síntese do PC Bisfenol-A. (Adaptada pelo autor).

A síntese do PC bisfenol-A ocorre em três etapas:

- Primeira etapa: Ocorre o processo de reação de policondesação, no qual o Bisfenol-A reage com a Hidróxido de Sódio (NaOH), formando assim um sal de Bisfenol-A, e tem como subproduto duas moléculas de água (28).
- Segunda etapa: O sal de Bisfenol-A, produzido na primeira etapa, reage com o

Fosgênio (COCl_2), assim produzindo um cloroformato e libera o Cloreto de Sódio (NaCl) (28).

- Terceira etapa: O cloroformato reage com as outras moléculas de sal de Bisfenol-A que estão no meio reacional, dando origem a outro cloroformato de cadeia maior. Logo, há a formação da macromolécula de Policarbonato de Bisfenol-A. O processo só termina quando não há mais moléculas de cloroformato (28).

A figura 7 ilustra cada uma dessas etapas.

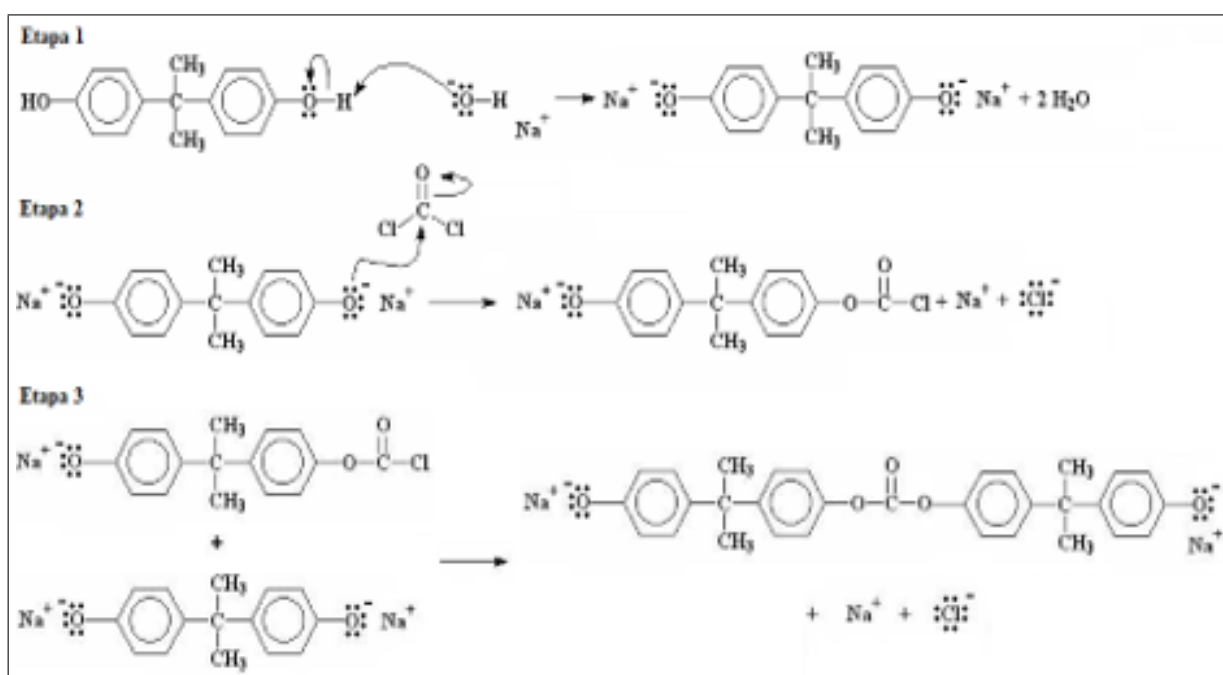


Figura 7 – Etapas da síntese do Policarbonato de Bisfenol-A. (Adaptado pelo autor).

Na indústria é muito utilizado como monômero o Bisfenol A (BPA) na síntese do PC, principalmente pelo fato de proporcionar uma elevada resistência ao impacto, estabilidade térmica e transparência. Porém, o BPA tende a causar sérios problemas fisiológicos ao ser humano e ao meio ambiente, uma vez que desregula o endócrino quando lixiviado e é a base de petróleo. Portanto, diversos pesquisadores buscam um substituto, como no trabalho de Sugil Yum (2019) que utilizou o Isosorbide (ISB, 1,4: 3,6-dianhydro-D-sorbitol) na síntese do PC (27)(3).

Outro fator agravante neste processo de polimerização é a utilização de solventes com alto teor de toxicidades e fatores cancerígenos, como o Fosgênio e diclorometano. Historicamente, durante a Primeira Guerra Mundial o Fosgênio foi usado como arma química, devido a sua alta toxicidade (29).

A produção de materiais a base de PC de bisfenol-A é realizada em larga escala, apesar da síntese ser perigosa à saúde. Esse fato ocorre pelas suas propriedades óticas, já que, são semelhantes ao vidro, mas com a vantagem de serem mais resistentes ao impacto,

sendo muito utilizado na fabricação de janelas de avião (16)(27).

O PC de Bisfenol A é um material de natureza tipicamente amorfa, sendo insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos. Devido ao seu arranjo molecular é um termoplástico, podendo ser solubilizado em Clorofórmio, Diclorometano, Tetracloroetano e o Tetrahidrofurano. Na tabela 1 são apresentadas algumas propriedades do PC (30)(31)(32).

Tabela 1 – Propriedades do Policarbonato

Propriedades	Valores
Densidade	1,20g/cm ³
Peso molecular	20.000 a 200.000g/mol
Resistência ao impacto IZOD (ISO 180)	12Kj/m ²
Índice de refração	1,58
Módulo de Young	2,32 a 2,44GPa
Temperatura de Transição Vítrea	142 a 158°C
Temperatura de Fusão	226 a 322°C

Além de ser utilizado na indústria, o PC também é um material muito utilizado em pesquisas acadêmicas. Atualmente, existem mais de 103 mil trabalhos acadêmicos que utilizam como material o PC, segundo dados do Sciencedirect.

2.2.1 Uso da reciclagem do policarbonato

A ampla divulgação em mídias, seja elas sociais ou jornalísticas, dos problemas ambientais tem gerado a conscientização pública para a proteção ambiental, principalmente os relacionados a crescente geração de resíduos plásticos que ameaçam o ecossistema do planeta. Portanto, estudos envolvendo metodologias, a fim de reciclar materiais plásticos vêm ganhando força a cada ano (1)(5).

O PC comparado com outros tipos de polímeros possui diversas aplicações, desde itens de uso diário até industrial. O consumo anual de PC aumentou exponencialmente e sua produção global chegará a mais de 7 milhões de toneladas em 2024. Devido esse aumento a busca por métodos e tecnologias eficazes de reciclagem tem sido desenvolvida tanto em laboratórios como na indústria de poliéster, principalmente com o objetivo de minimizar a poluição por resíduos sólidos (1)(5).

Em geral, as propriedades de qualquer material polimérico reciclado serão inferiores às dos recém-fabricado. Um dos maiores exemplos é a reciclagem do Poli (Tereftalato de Etileno) (PET), que resulta em produtos reciclados fora do padrão *premium*. Para amenizar este problema, estudos mostram que para melhorar as propriedades dos polímeros reciclados, são necessários a utilização de processos de reticulação química adicional, recomposição, mistura de outros polímeros (blendas poliméricas) e/ou adição de cargas. Os principais métodos de reciclagem de resíduos do PC são os físicos e os químicos (1)(33).

Os métodos físicos, em geral, podem causar a degradação e qualidade dos produtos obtidos. Os métodos químicos, como a pirólise, hidrólise e aminólise, tem sido uma alternativa mais relevante, uma vez que, realizam a despolimerização, sendo assim, recuperando o monômero de BPA, que pode então ser reutilizado para a produção de plástico ou outros materiais avançados (5)(33).

O uso do PC como matriz para a produção de compósitos ou nanocompósito é outra alternativa viável que tem sido explorada e estudada tanto no meio acadêmico quanto na indústria (33).

2.3 Nanocompósitos poliméricos

Com o surgimento de novas tecnologias e a necessidade por novos materiais, principalmente para a engenharia em aplicações específicas, foram desenvolvidos os materiais compósitos. Esses são materiais que podem ser definidos como uma mistura ou combinação entre pelo menos dois materiais não solúveis entre si com (na maioria dos casos) composições, estruturas e propriedades diferentes, e que ao serem combinados produzem um novo material com melhores propriedades (34)(35).

Os materiais compósitos são constituídos, em geral, por um reforço (carga) e uma matriz. O reforço possui um papel fundamental de poder melhorar as propriedades na matriz, pois quando se aplica uma carga no compósito a matriz transfere esta carga ao reforço que tende a suportá-la. A matriz por sua vez está em maior concentração em um material compósito, envolvendo o reforço, como exemplificado na figura 8. Em materiais compósitos poliméricos a matriz possui características de proporcionar a flexibilidade ao material, enquanto a carga desempenha o papel da resistência mecânica, assim é produzido um material flexível, porém com maior resistência (34)(35)(36).

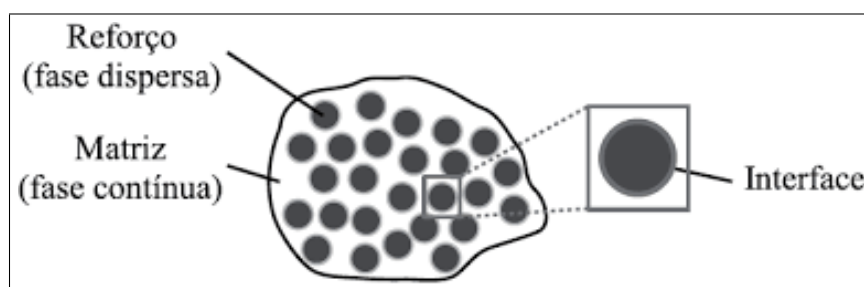


Figura 8 – Estrutura de um material compósito. (Adaptado pelo autor).

Os nanocompósitos possuem a mesma definição dos materiais compósitos, porém se diferenciam por pelo menos um dos seus componentes, em geral o reforço, estar em dimensões nanométricas (36).

A nanociência é a ciência que estuda e/ou desenvolve materiais em nanoescala, ou seja, materiais em escala entre 1 a 100 nanômetros (nm), em pelo menos uma dimensão.

Relacionando as escalas pode-se dizer que 1 nanômetro é equivalente a 10^{-9} metros. A nanotecnologia é aplicada em diversas áreas, tais como na química, medicina, física, biologia, engenharias, indústria, agricultura entre outras, sendo assim é considerada multidisciplinar (34)(37)(38).

Os nanomateriais podem ser de origem natural ou antropogênica. As de origem natural são obtidos pela própria natureza como nos casos dos vírus. Já os obtidos de forma antropogênica são aqueles desenvolvidos através das atividades humanas como em processamentos, sínteses, combustão entre outros (39).

A nanotecnologia cada vez mais muda o mundo científico, tornando assim o termo “nano” extremamente relevante no campo da pesquisa científica. Segundo Zhu, S. (2021), desde 2006 até 2021 foram publicados mais de 1156 artigos referentes aos nanomateriais na revista *Nano Today* (34).

O crescente desenvolvimento dos materiais compósitos a partir de nanomateriais está diretamente ligado as suas propriedades óticas, térmicas, elétricas e a magnéticas, pois uma vez que as partículas estão abaixo do tamanho crítico podem possuir propriedades diferentes. Portanto, é possível obter novos materiais e propriedades a partir do controle do tamanho e da forma das partículas presentes um material já conhecido, possibilitando assim novas aplicabilidades (34)(40).

A melhora nas propriedades mecânicas, óticas, elétricas e magnéticas nos nanocompósitos em comparação aos materiais de escala maior, com uma mesma composição física-química, torna o desenvolvimento e produção em larga escala desses novos produtos inovador (39)(40).

Os nanomateriais estão presentes no cotidiano seja na área dos cosméticos, como na produção de protetores solares, nos quais o diâmetro das nanopartículas utilizadas é de aproximadamente 10nm. No uso da descontaminação ambiental e desinfecção, utilizando o fotocatalisador de Dióxido de Titânio, sendo o nanomaterial mais estudado para a fotodegradação de compostos orgânicos. Ou até mesmo na área da saúde, que possui vasta aplicabilidade principalmente visando uma maior precisão ao diagnosticar um paciente e na administração controlada de fármacos (37)(40).

Os nanomateriais podem se apresentar com diferentes formas e dimensões, podendo ser: dimensional, como no caso das nanopartículas que apresentam formas esféricas; unidimensional, como as nanofibras e nanotubos, que possuem apenas uma de suas dimensões fora da nanoescala; bidimensional, como no caso dos filmes e placa, como o grafeno, que possuem duas de suas dimensões fora da nanoescala (41)(42)(43).

Os materiais compósitos e os nanocompósitos podem ser classificados de acordo com o tipo de carga de reforço. Os mais utilizados estão na forma de fibras, na qual a sua carga possui uma grande razão de aspecto em relação a matriz, podendo ser contínua,

alinhada, aleatória entre outros. Já os reforçados com partículas, em geral, apresentam dimensões aproximadamente iguais, como apresentado na figura 9 (41)(42)(43).

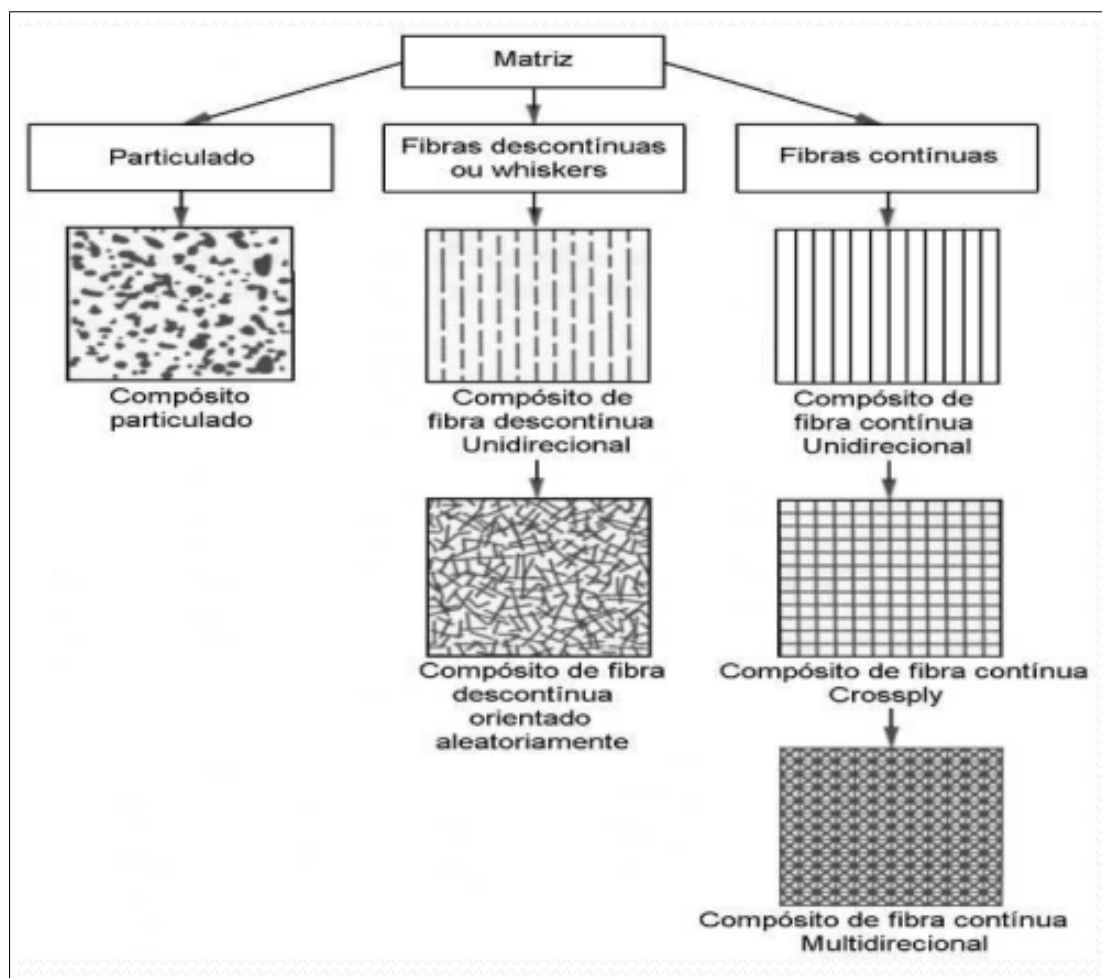


Figura 9 – Tipos de reforços em materiais compostos. (Adaptado pelo autor).

Em geral quanto maior for a quantidade do reforço e menor for seu tamanho, melhores serão as propriedades físico-químicas e mecânicas. Pois, quanto menor for o tamanho do reforço, maior será sua área de superfície específica. As nanopartículas possuem um valor alto de área de superfície específica, o que resulta em um material com propriedades únicas, determinadas pelas interações interfaciais (matriz/reforço) as quais ocorrem em nível atômico ou molecular. Os nanocompósitos podem ser formados a partir de uma matriz e um reforço em escala nanométricas, como no caso de nanofibras reforçadas com óxido de grafeno (37)(41)(42)(43).

2.3.1 Óxido de grafeno reduzido

Em 2010, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov ganharam o prêmio Nobel de Física por seus inovadores e decisivos experimentos sobre o material bidimensional, chamado de grafeno. Desde então o grafeno tem sido considerado um material promissor para diversas aplicações de engenharia, principalmente nas áreas de nanotecnologia (6)(44).

O grafeno possui 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, como mostrado na figura 10. Quando puro apresenta excelentes propriedades físicas e químicas, principalmente em relação a condutividade térmica e elétrica (6)(8)(44)(45).

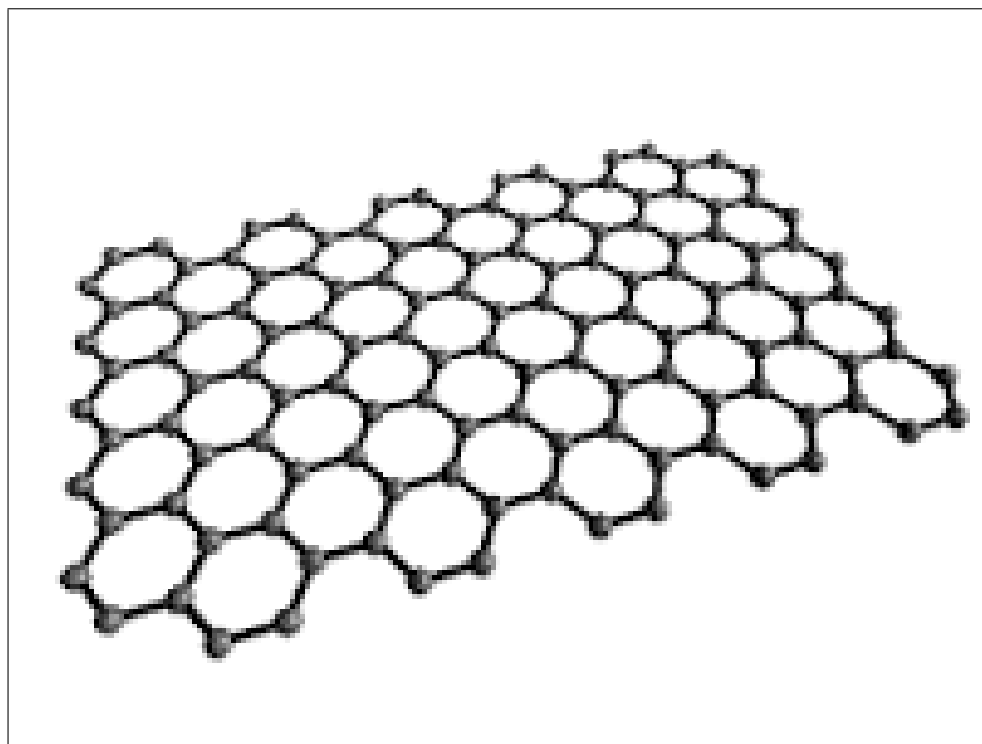


Figura 10 – Estrutura do grafeno. (Adaptado pelo autor).

O grafeno possui um caráter hidrofóbico, ou seja, pouco disperso em água. Sendo assim não é ideal para ser utilizado como reforço em matrizes de Policarbonato. Porém, a partir da sua derivação através do óxido de grafeno (GO) é possível obter característica hidrofílicas (7)(35).

O GO é caracterizado por possuir monocamadas oxidadas e esfoliadas do grafite que apresentam grupos funcionais contendo oxigênio, como: hidroxilas, Epóxi 28 e Ácidos Carboxílicos, como mostrado na figura 11. A sua hidroflicidade do GO, permite, portanto, a preparação de filmes condutores finos em substratos sólidos e flexíveis. Uma desvantagem em relação ao grafeno está relacionada a uma menor resistência mecânica e isolante elétrico (7)(35)(46).

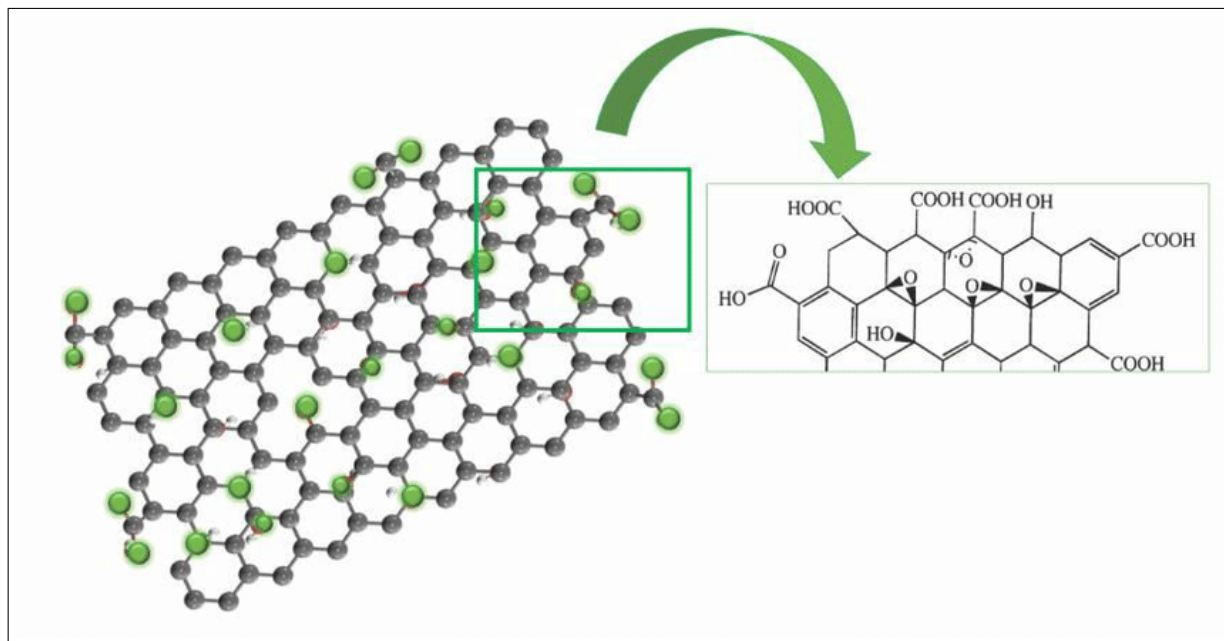


Figura 11 – Estrutura esquemática do óxido de grafeno.(Adaptado pelo autor).

Desde 2006 houve um aumento no número de estudos de nanocompósitos reforçados com grafeno e óxido de grafeno. Conseqüentemente, houve o crescimento de publicações, de artigos e patentes em meados de 2010, tendo ainda um crescimento de 50% entre os anos de 2014 e 2016. Esse aumento pode ser justificado pelas propriedades mecânicas, condutividade elétrica, transporte fotônicos e anisotrópicos, baixa permeabilidade e fluorescência do óxido de grafeno. Já foi demonstrado que a adição de uma pequena parte de grafeno pode melhorar a performance de uma variedade de matrizes poliméricas. O grafeno e seus derivados mostram um grande potencial para melhorar as propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e químicas dos materiais poliméricos relevantes para uma aplicação em demanda (47)(30).

Estima-se que os materiais a base de óxido de grafeno (GO) tenham um crescimento considerável até 2025, devido ao seu amplo campo de aplicação, que além de compósitos, inclui: biomedicina, células solares, baterias, supercapacitores, biossensores entre outros (47)(30).

O rGO é obtido pelo processo de redução do GO, através de rotas térmicas, químicas e eletroquímicas. Nas rotas térmicas, de modo geral, ocorre a esfoliação do GO a uma temperatura em torno de 1050°C. Já na redução química utiliza-se reagentes com pH ácidos, sendo mais utilizado como rota atualmente o ácido ascórbico para o processo de redução, apresentando ótimos resultados. O método por eletroquímica utiliza a eletrodeposição e posteriormente a redução do material. O rGO possui excelente desempenho, já que, ao ser reduzido suas propriedades tornam-se mais eficientes, sendo melhor substituto para a grande quantidade de grafeno ou GO (48).

Ambas estruturas atômicas do GO e rGO, possuem uma camada única semelhante ao grafeno. Devido à redução, o rGO possui menos grupos funcionais de oxigênio ligados ao Carbono sp^3 , o que favorece a condutividade elétrica, uma vez que, há menos átomos de carbono hibridizados, o que influencia na presença de grupos epóxi e hidróxido em seu plano basal. Logo, a redução do GO visa proporcionar uma melhor eficiência nas propriedades elétricas, como a condutividade (49).

Um dos métodos utilizados no GO e rGO para produzir a redução das camadas e diminuição das partículas, sem o uso de solventes severos, é através do banho ultrassônico. O processador ultrassônico, também conhecido como sonicador, de modo geral, tem como finalidade realizar a dispersão e homogeneização de amostras através de ondas ultrassônicas, além de proporcionar a quebra e diminuição de partículas. O uso do sonicador em partículas de GO e rGO proporciona a esfoliação ultrassônica. É um método que pode ser feito em larga escala comercial (50)(51).

2.3.2 Nanofibras

As fibras podem ser definidas como um material unidimensional que possui um comprimento muito maior que o seu diâmetro e sua largura, sendo uma estrutura alongada de seção transversal geralmente arredondada, ou seja, é um material com alta razão de aspecto. Logo, as nanofibras possuem o diâmetro em escala nanométrica, e uma vez que há a redução do seu diâmetro, em função da nanoescala, proporciona um crescimento na área de superfície possibilitando assim uma maior flexibilidade e alta força direcional (41)(42)(43).

Com o passar dos anos houve um crescente interesse na comunidade científica pelo desenvolvimento de nanoestruturas unidimensionais, utilizando diversas metodologias e técnicas. Sendo assim, a produção de nanofibras tem sido alvo de intenso desenvolvimento, investigação e aprimoramento nas últimas décadas com aplicações tanto em escala laboratorial quanto industrial. Entre 2011 a 2020, foram publicados mais de 25700 trabalhos envolvendo nanofibras (42)(43).

As nanofibras possuem diversas aplicabilidades, como por exemplo na área da biomedicina, principalmente no desenvolvimento de membranas para cicatrização de feridas, sistemas de liberação controlada, biosensores e até mesmo na regeneração tecidual. Segundo Alturki (2021), as nanofibras podem ser utilizadas para fornecer drogas terapêuticas, tratamento para o câncer de pele e diversas aplicações biomédicas. Além disso, podem ser produzidas a partir de quitosana ou policaprolactona, e conter extratos de ervas e antibióticos para o potencial de cicatrização de feridas (11)(43).

Em relação ao meio ambiente, as mantas desenvolvidas a partir de nanofibras são produzidas a fim de filtrar ou absorver poluentes, além de proporcionar a degradação destes

poluentes por meio de processos catalíticos. A porosidade presentes nessas mantas tende a facilitar o transporte de gases e líquidos, enquanto as dimensões dos poros asseguram a retenção dos poluentes e contaminantes (11)(43)(52).

A vasta aplicabilidade e produtividade das nanofibras, além da melhoria nas propriedades físico-químicas e mecânicas, as tornam um excelente material para fabricação industrial. Segundo a revista *Research and Markets*, estimava-se que o mercado global de produção das nanofibras poderia chegar a 1 bilhão de dólares até o final de 2021 (43).

Os estudos indicam que o tamanho do diâmetro da nanofibra afeta diretamente suas propriedades. Segundo Kamarudin (2021), observou que a redução do diâmetro da nanofibra de polianilina otimizou o parâmetro de síntese e aumentou a condutividade elétrica (12).

Segundo Heinz (2021), as nanofibras podem ser usadas para a produção de mantas nanoporosas sendo formadas por nanofibras alinhadas aleatoriamente, com diâmetros e camadas que podem variar de tamanho. Essas mantas podem ser utilizadas em revestimentos e aprimoramento da transferência de calor (48).

As nanofibras podem ser produzidas a partir de materiais poliméricos, utilizando diversos tipos de processamento de produção e com diferentes aplicações.

2.4 Processamentos utilizados na produção de materiais poliméricos

Na figura 12 é demonstrado como cresce o uso de materiais poliméricos. Podem ser aplicado em diversos setores, como em componentes de alto desempenho, automobilístico e aeroespacial. Sendo assim, há necessidade de buscar novos e/ou melhorar as técnicas de processamento, a fim de, obter melhor qualidade do produto e otimizar o processamento, fato observado na Indústria 4.0 com o uso de sensores na linha de produção.

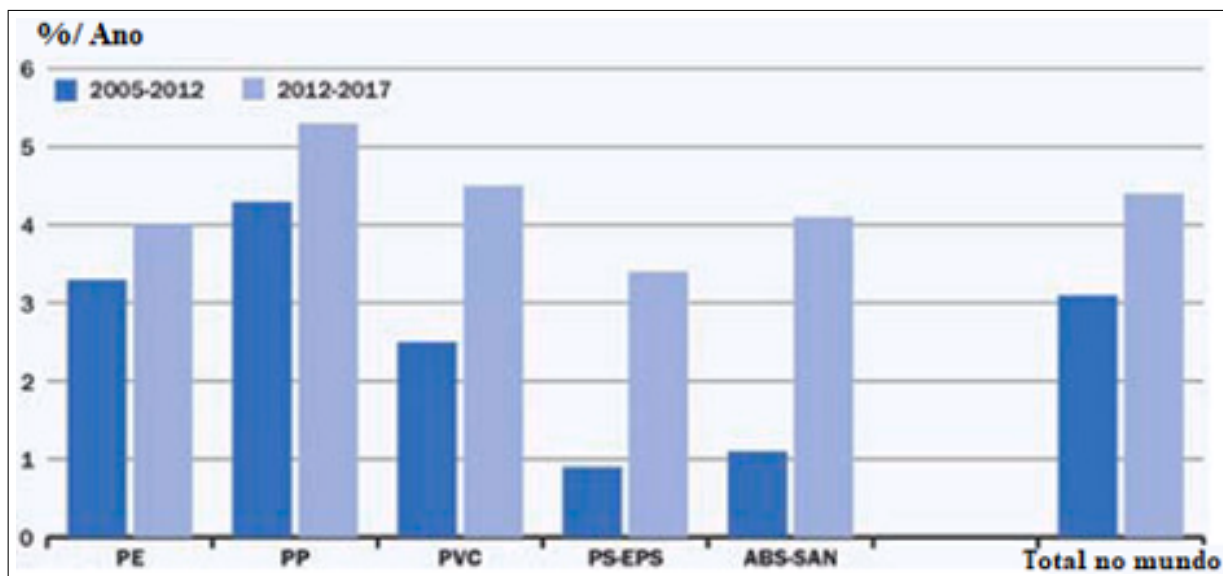


Figura 12 – Principais termoplásticos Taxa de crescimento do consumo mundial, por polímero (2005–2012 e 2012–2017) (FONTE Abeykoon et al, 2021).

A técnica utilizada no processamento do material polimérico influencia diretamente suas propriedades físico-químicas e mecânicas, além das aplicabilidades. As técnicas mais utilizadas industrialmente para processar os materiais poliméricos são Extrusão e Injeção (53).

No processamento via Extrusão o polímero é extrusado por uma rosca (parafuso), passando por um conjunto de estágios de processamento. Essa rosca tem como objetivo misturar, fundir e homogeneizar o material, e que através do torque combinado com a temperatura flui até a zona da matriz, conferindo assim o perfil desejado. Já no processamento de Injeção o material polimérico, que está no estado fluído, é injetado pelo bico injetor em um determinado molde e após o seu resfriamento é retirado manualmente ou mecanicamente (54)(55).

Outro tipo de processamento que tem ganhado cada vez mais espaço e desenvolvimento em empresas e indústrias são as de manufatura aditiva, como no caso da impressão 3D. A impressão 3D possui diversas vantagens, tais como o *design* sofisticado e peças acabadas. Neste tipo de processamento pode ser usado tanto materiais poliméricos, metálicos, alimentícios ou biomateriais. Uma das desvantagens desse processamento é o tempo, já que, a peça é feita camada por camada, logo quanto maior a complexidade e tamanho do objetivo, maior será o tempo para sua fabricação (53)

Na literatura é possível encontrar diversos trabalhos que utilizam esses tipos de processamento. Como no estudo de Kazmer (2020), que avaliou o comportamento mecânico da Acrilonitrila Butadieno Estireno (ABS), comparando quando processada pela impressão por injeção em relação à extrusão. Como resultado obtiveram que as propriedades de rigidez, resistência a tração e de deformação até a falha foram melhores nas amostras

impressas por injeção (no plano) do que com a extrusão.

O policarbonato (PC) pode ser processado com diferentes técnicas como a Extrusão, Injeção, Sopro, Termomoldagem entre outro. A técnica por *Solution Blow-Spinning* (SBS) pode ser utilizada para processar o PC, na qual é necessário que o PC esteja completamente solubilizado.

2.4.1 Técnica de solubilização

A solubilidade é a capacidade de um material se dissolver em outro ou dissolver outro. De modo geral, essa dissolução ocorre devido a polaridade entre os materiais. Logo, um material polar dissolve outro polar, e um apolar dissolverá outro apolar (14).

Os solventes são as substâncias, polares ou apolares, que serão capazes de dispersar os solutos em seu meio, estando ambos no mesmo estado de agregação. Em geral, os solventes apresentam-se no estado líquido, são inflamáveis, lipossolúveis, possuem alto nível de volatilidade, são tóxicos, entre outros (14)(56).

Em materiais poliméricos a solubilização é uma importante área de estudo, principalmente para o processo de produção e controle da qualidade de tintas e vernizes, manipulação de fármacos, membranas, preparação de sínteses, fabricação de adesivos, entre outros. O fator mais importante em um processo de solubilização é a relação termodinâmica entre o polímero e o solvente (14)(15).

Quando o polímero entra em contato com um solvente termodinamicamente compatível podem ser formadas 4 tipos de camadas superficiais, sendo elas: camada de infiltração, camada do polímero inchado, camada de gel e a camada de líquido (15)(56).

Neste processo inicialmente o solvente preenche todos os espaços vazios entrando nos retículos maiores ou afastando as cadeias, ocasionando o inchamento do sistema entre solvente e polímero, assim ocorre o enfraquecimento das ligações intermoleculares, sendo o ponto crítico de absorção de solvente, aumentando a massa e volume específicos. Com o aumento do volume de solvente absorvido, o sistema entrópico também tende a aumentar, possibilitando que o polímero consiga ter energia suficiente para as conformações energeticamente favoráveis em solução. Logo, o polímero que se apresentava no estado sólido passa para um aspecto vítreo, seguida pela fase gelificada até a fase líquida apresentando-se como uma mistura homogênea (15)(56)(57).

O solvente afeta diretamente a viscosidade do polímero, uma vez que a densidade da solução diluída é praticamente igual à do solvente puro. É possível calcular a viscosidade de 4 formas: viscosidade relativa, específica, reduzida e inerente (58).

A viscosidade relativa (η_r) relaciona o tempo de escoamento da solução (t) com o tempo de escoamento do solvente puro (t_0), como mostrado na equação 2.4.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (2.4)$$

Para calcular a viscosidade específica (η_{sp}) utiliza-se a equação 2.5.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (2.5)$$

A viscosidade reduzida (η_{red}) é obtida pela relação entre a η_{sp} e a concentração da solução (C), como mostrado na equação 2.6.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (2.6)$$

E por último para calcular viscosidade inerente ($\eta_{inerente}$) é utilizado a razão entre o logaritmo da η_{red} e a concentração da solução (C), indicado na equação 2.7.

$$\eta_{inerente} = \frac{\ln(\eta_{sp})}{C} \quad (2.7)$$

Na solubilização de um material polimérico é necessário levar em consideração alguns fatores relacionados ao polímero como a composição, estrutura e conformação das cadeias poliméricas, além do peso molecular (PM) e o próprio solvente a ser usado, pois influenciam diretamente no tempo e no sistema do processo de solubilização. Portanto, é necessário utilizar parâmetros de solubilidade, a fim de indicar quais solventes possuem potencial para solubilizar determinado tipo de polímero. Para o policarbonato, por exemplo os principais solventes são o Clorofórmio, Dimetil formamida, Dioxano, Cloreto de metileno (14)(56)(57)(58).

A técnica de solubilização é fundamental no preparo de soluções poliméricas utilizada em processamentos, como no de *Solution Blow-Spinning* (SBS).

2.4.2 *Solution Blow-Spinning*(SBS)

A técnica de processamento via *Solution Blow-Spinning* (SBS) também chamada de Fiação por Sopros, é considerada uma técnica de fiação e em comparação com outras técnicas possui um sistema simples. Em geral, é realizada com um gás pressurizado (ou bomba de compressão), seringa (ou pistola pulverizadora) e uma placa coletora. A técnica SBS também pode ser realizada com um aerógrafo comercial, como mostrado na figura 13 (59).

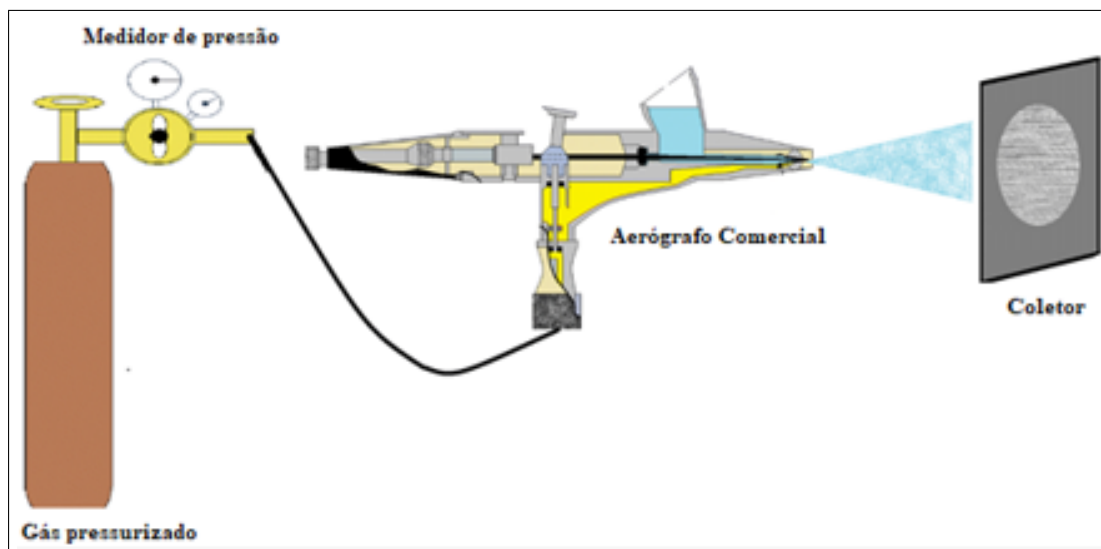


Figura 13 – Diagrama esquemático da técnica de Solution Blow Spinning (FONTE Zhang et al, 2020).

No processamento, o material polimérico (completamente solubilizado em um solvente volátil) é colocado no reservatório do aerógrafo comercial. Ao ligar o sistema, o gás pressurizado é injetado com alta velocidade e se mistura com a solução dentro do aerógrafo comercial, que possui uma agulha interna concêntrica responsável por injetar a solução polimérica, ocasionando um cisalhamento na interface entre a solução e o gás, consequentemente produzindo um estiramento e alinhamento das cadeias poliméricas em direção ao bico ejetor, sendo lançadas no coletor. Neste processo as cadeias poliméricas, que foram estiradas, sofrem também com a evaporação do solvente para o meio, como exemplificado na figura 14 (13)(59).

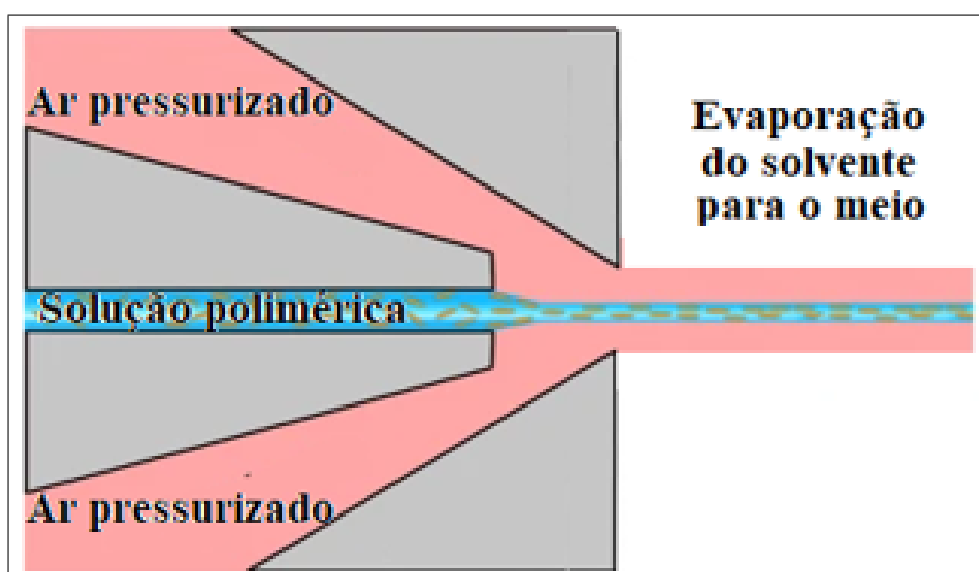


Figura 14 – Vista esquemática da configuração de fiação de fibra pela técnica SBS (FONTE Vasireddi et al, 2019).

A técnica SBS possui diversas vantagens, como: na fabricação, que é realizada sob pressão atmosférica, pois não envolve condições químicas adversas podendo ser realizada à temperatura ambiente; possui uma maior capacidade de produção e deposição do material; em relação a outras técnicas tem um custo menor, pois não necessita de equipamentos com altas voltagens, o que pode ser vantajoso quando se trabalha com células ou outros bio-sistemas; possibilita diferentes tamanhos de bicos e agulhas; possibilita diferentes maneiras e sistemas de coleta, permitindo uma aplicação direta ou indireta; e ainda é possível manusear uma grande quantidade de soluções poliméricas (15)(60).

Em relação as desvantagens, um dos grandes problemas da técnica SBS é em função do uso de solventes orgânicos tóxicos e voláteis, dado que o solvente transportador evapora rapidamente antes que as fibras de polímero se depositem na superfície do coletor. Deste modo, é um risco a saúde devido a exposição intensa a altas concentrações do solvente. Para amenizar o risco é necessário o uso de equipamentos de proteção individual (óculos, luvas, máscaras etc.) (13).

Um dos fatores relevantes ao empregar essa técnica é referente ao peso molecular (PM) e a concentração da solução percussora. Quanto maior a concentração, maior será a viscosidade do material, o que resulta em uma maior facilidade na evaporação do solvente até o coletor, produzindo fibras contínuas e diminuindo a formação de gotas (13)(60).

Estudos mostram que uma menor viscosidade resulta em fibras mais finas, porém com formação de gotas. Quando comparado a relação do peso molecular, os polímeros que possuem elevado PM produzem fibras com concentrações inferiores do que as que possuem menor PM. Portanto, os polímeros que possuem alto PM quando processados pela técnica SBS, em geral, produzem fibras mais finas, homogêneas e sem a presença de gotas (59)(60).

Apesar do processamento SBS ser simples, possui diversos tipos de variáveis. Em relação ao material polimérico precursor, como já relatado, existem as variáveis na síntese da solução (viscosidade, PM, solvente etc.). Já nas condições de fabricação pelo fato de serem altamente suscetíveis às mudanças ambientais locais (temperatura ou umidade), podem tornar a reprodutibilidade um enorme desafio. Além disso, existem ainda as variáveis relacionadas aos equipamentos, como por exemplo diâmetro da agulha interna, taxa de injeção da solução, pressão do gás, distância de trabalho, tipo de coletor, entre outras (60)(13).

O material obtido pela técnica de SBS pode estar em escala micro ou nano, que irá depender dos parâmetros adotados. No trabalho de Zhang (2020), foi utilizado a técnica de SBS para produzir membranas fibrosas com Ácido Polilático (PLA) com diferentes parâmetros, a fim de verificar qual melhor parâmetro deveria ser adotado para a produção (59).

De acordo com Dadol (2020), pelo fato de ser uma técnica simples e de baixo custo, os estudos e os desenvolvimentos de materiais processados por *Solution Blow-Spinning* vêm crescendo a cada ano. Na figura 15 são indicados os números de publicações sobre assuntos referentes a técnica SBS a cada ano (13).

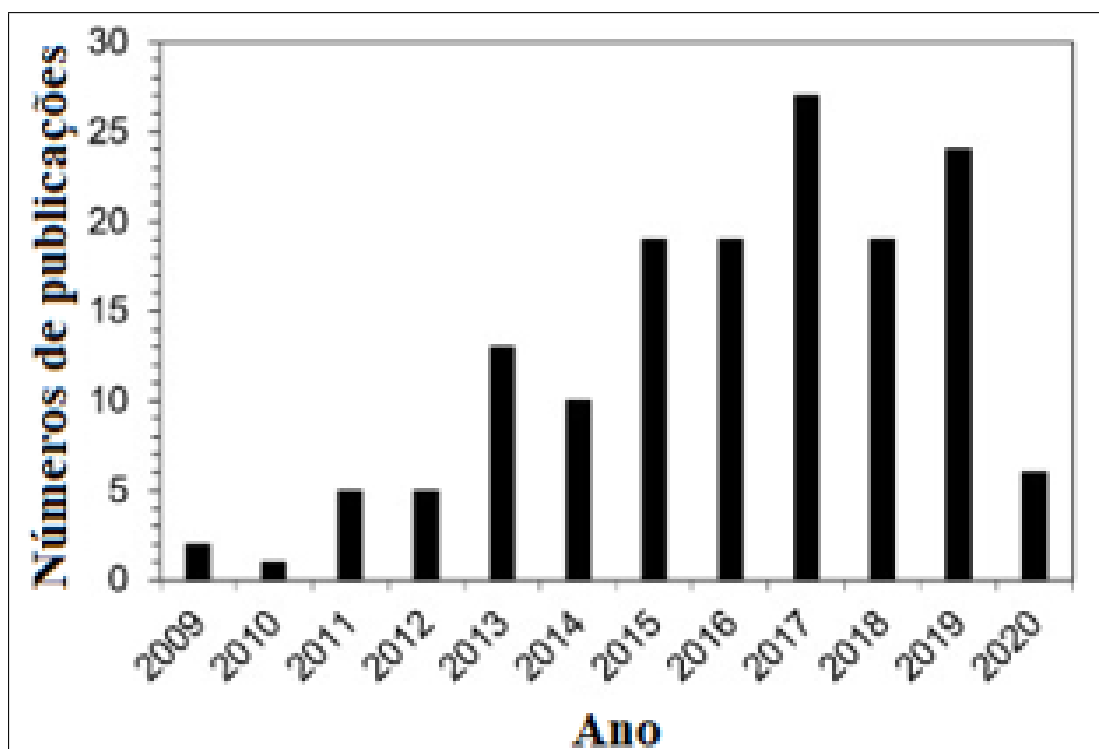


Figura 15 – Número de estudos publicados no SBS. Os dados para 2020 são de março (FONTE Dadol et al, 2020).

As publicações e estudos relacionados a nanofibras vêm crescendo a cada ano, como visto na figura 15. O setor da biomedicina está cada vez mais investindo no desenvolvimento de membranas para cicatrização de feridas, sistemas de liberação controlada, biossensores e até regeneração tecidual (61).

Como mencionado anteriormente, o tipo de processamento irá influenciar diretamente nas propriedades físico-química e mecânicas do polímero. Outro fator que afetará tais propriedades são decorrentes das degradações que o material polimérico sofrerá de acordo com a sua aplicabilidade no meio externo.

2.5 Degradação em materiais poliméricos

Os materiais produzidos a partir de polímeros tem aumentado significativamente nas últimas décadas, principalmente devido ao seu baixo custo, boas propriedades mecânicas e baixa densidade. Logo, são excelentes escolhas para as mais diversas aplicações e setores, como automobilístico, saúde, alimentício, construção civil, entre outros. Entretanto, quando expostos ao meio ambiente sofrem com os intemperismos, já que, tendem a sofrer

microestruturalmente reações químicas que proporcionam mudanças no peso molecular (PM) e composição química, assim resultam na alteração da aparência e nas propriedades mecânicas (16)(17).

A degradação é considerada uma biodeterioração ou deterioração, onde o material, no caso polimérico, é gradualmente fragmentado devido aos efeitos biológicos ou ambientais (água, radiação, forças mecânicas etc). Outros fatores como umidade, temperatura, pH e salinidade contribuem com diferentes nutrientes e têm efeitos importantes na degradação microbiana do material polimérico, sendo assim essas condições devem ser consideradas quanto a biodegradabilidade (62).

No meio ambiente os materiais poliméricos ficam expostos a diversos tipos de agentes de degradação e situações que aceleram seu processo degradativo. Na tabela 2 são exemplificados alguns desses processos degradativos (23).

Tabela 2 – Tipos de degradação em polímeros

Tipo de degradação	Agente causador
Fotodegradação	Radiação luminosa
Termodegradação	Calor
Degradação Mecânica	Forças mecânicas (flexão, cisalhamento, torção etc.)
Degradação Química	Ar (oxidação), Água (hidrólise), Produtos químicos etc.

A exposição ao meio ambiente causa diversos tipos de degradações nos polímeros, sendo ocasionados por diversos fatores como a radiação Ultravioleta (UV).

2.5.1 Radiação Ultravioleta em materiais poliméricos

A radiação Ultravioleta (UV) possui uma faixa de comprimento de onda que varia entre 100 e 400 nanômetros (nm), possuindo uma frequência maior que a luz visível e corresponde cerca de 9% de toda a energia solar que chega à superfície da terrestre. Pelo fato de ser a mais energética entre as emitidas pelo Sol, apresenta diversos perigos aos seres vivos (63)(64).

A radiação UV é classificada em 3 tipos principais: UV-A com um comprimento de onda na faixa de 315 a 400nm, UV-B com um comprimento de onda na faixa de 280 a 315nm e UV-C com um comprimento de onda na faixa de 200 a 280nm (65).

A radiação UV-A possui a maior incidência na superfície da Terra, pois não é absorvida pela Camada de Ozônio. Já a radiação UV-B é absorvida parcialmente pela Camada de Ozônio. A radiação UV-C é extremamente nociva à biosfera, porém não acomete a Terra, em razão de que é completamente absorvida pela Camada de Ozônio, como mostrado na figura 16 (65)(66).

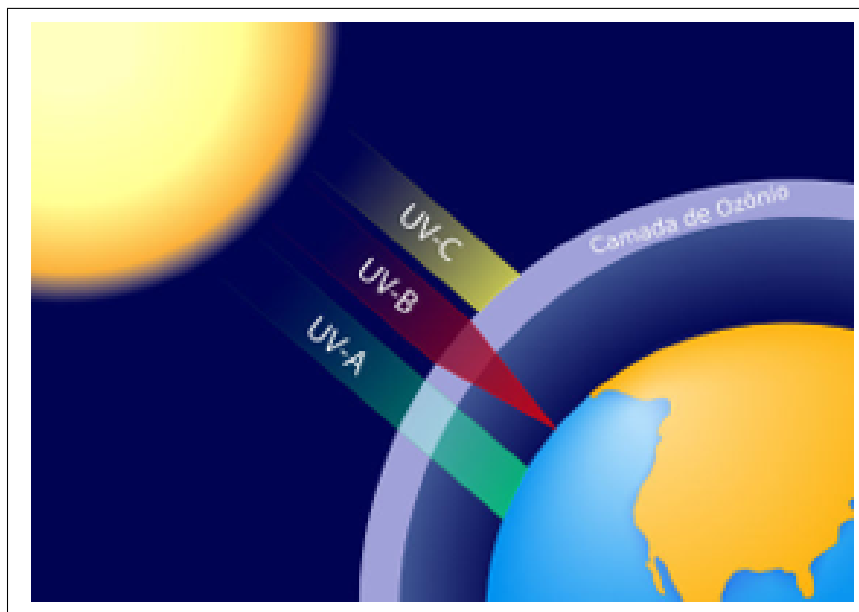


Figura 16 – Raios ultravioletas e suas absorções pela camada de ozônio. (FONTE Conhecimento Científico).

A radiação UV afeta diretamente os materiais poliméricos que ficam expostos ao meio ambiente, já que, produz a degradação no material devido ao envelhecimento proporcionado. Sendo assim, o material polimérico tendem a sofrer uma série de reações químicas oxidativas que podem causar falhas prematuras em serviço (17)(65).

Esse tipo de degradação é chamado de fotoquímica ou fotodegradação. A energia que é liberada na fotodegradação é absorvida pelas cadeias poliméricas, provocando reações químicas que favorecem suas cisões e proporcionando mudanças microestruturais, em geral modificações no comportamento dúctil-frágil, peso molecular, dureza, tenacidade, entre outros. Além de mudanças macroscópicas, como nos grupos cromóforos, ligados lateralmente na cadeia principal, que sofrem degradação na presença do oxigênio induzindo assim mudanças na coloração, conferindo um tom amarelado (65)(67).

Na literatura encontramos diversos trabalhos que utilizam como meio de degradação a irradiação por ultravioleta. No trabalho de Monsores (2019), foi avaliado o comportamento mecânico, sob fadiga, do Poliestireno (PS) antes e após exposição à UV-B, os resultados físico-químicos indicaram que ocorreram modificações nas propriedades dos materiais degradados, como a redução da massa molecular, ocasionada pela cisão das cadeias e a ocorrência de degradação oxidativa (17).

No trabalho de Silva (2019), foram estudadas as mudanças estruturais e superficiais na fibra de Poliaramida quando exposta a diferentes tempos e doses de irradiação por UV-B. Como resultado na análise microscópica, pode-se observar que a radiação UV-B proporcionou degradação superficial na fibra e as análises físico-químicas indicaram uma redução no peso molecular, que está associada à cisão da cadeia principal e da degradação

oxidativa, ocorrendo predominantemente, nas moléculas da superfície da fibra (10).

A influência da radiação UV em materiais poliméricos também foi estudada por Nicolau (2019). Neste estudo foram avaliadas as mudanças ocasionadas no Polimetilmetacrilato após a exposição de 360 e 811 horas a radiação UV-B. Todos os resultados obtidos indicaram que o Polimetilmetacrilato quando é exposto por mais tempo apresenta uma menor ductilidade e tenacidade, além de macroscopicamente produzir uma mudança em sua tonalidade, tornando-se amarelada (67).

2.5.2 Radiação ultravioleta no policarbonato

Segundo Martin (2020), no Policarbonato a cisão da cadeia principal é eficiente com irradiação por UV em cerca de 260nm de comprimento de onda. Entre as principais mudanças ocasionadas pela fotodegradação no PC estão a coloração, a redução de tenacidade e a fragilização. Dependendo do tamanho do comprimento da onda de radiação incidente a degradação pode ser de *Photo-Fries Rearrangement* (PFR) ou Foto-Oxidação (68).

O mecanismo de PFR ocorre geralmente em comprimentos de onda abaixo de 300nm, sendo iniciada pela cisão da cadeia principal no carbonato, formando dois radicais livres primários. Comparada com a sua versão térmica, o Rearranjo de *Fries* catalisado por ácidos de Lewis, o PFR tem o benefício adicional de ser uma rota sintética verde, pois necessita de condições experimentais mais brandas (69)(70).

No PC o mecanismo de degradação dominante é a reação de Foto-Oxidação, já que o espectro da luz solar contém comprimentos de onda superior a 300nm, e ocorre pela incidência da luz UV combinada com Oxigênio e umidade. Comparando com outros termoplásticos, o Policarbonato de Bisfenol-A apresenta boa estabilidade aos efeitos da alta energia de irradiação (71). Pode ocorrer por dois processos: oxidação na cadeia lateral ou nos anéis de benzeno.

No processo de oxidação na cadeia lateral com a irradiação são produzidos radicais livres decorrentes da cisão do átomo de hidrogênio do grupamento metila. Devido a presença do oxigênio no meio, estes radicais são Foto-Oxidados em hidroperóxidos intermediários, que tendem a se propagar ou terminar, produzindo alcoóis terciários ou cetonas. A reação só acaba quando todos os radicais terminam de reagir ou quando acaba o Oxigênio, como mostrado na figura 17.

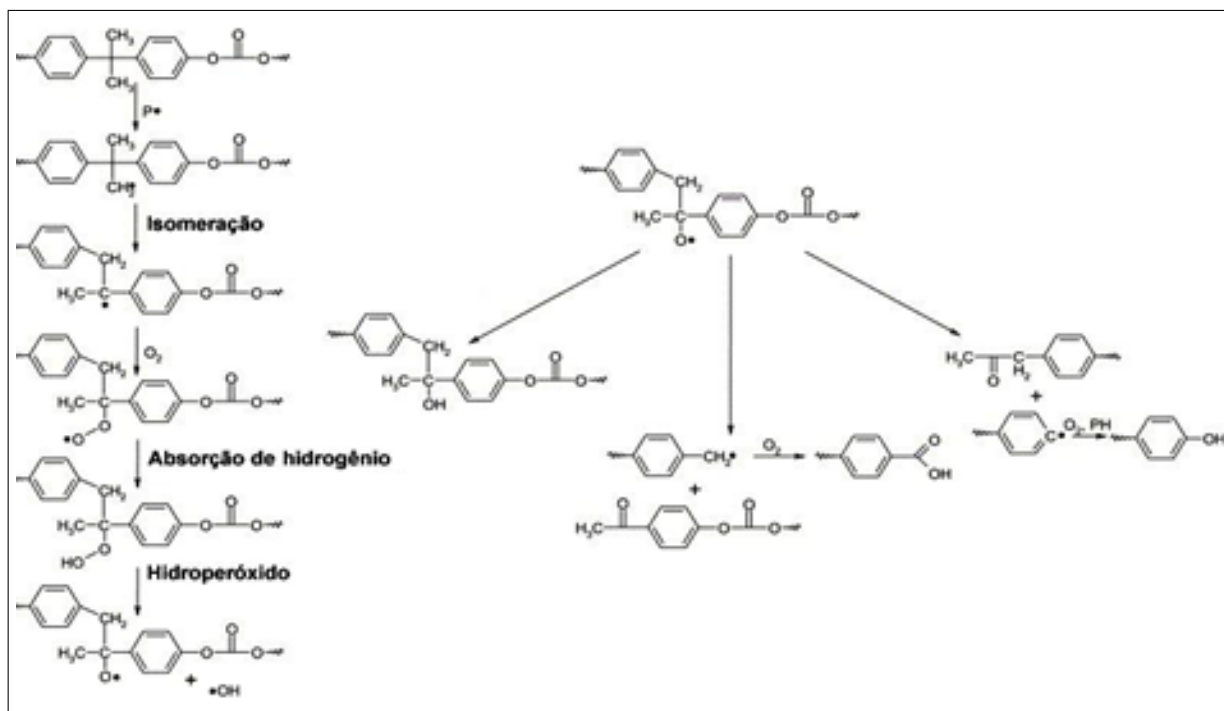


Figura 17 – Foto-oxidação do Policarbonato de Bisfenol-A. (Adaptado pelo autor).

Já no mecanismo de oxidação nos anéis aromáticos, com a irradiação ocorre a abertura dos anéis, gerando a oxidação e formação de anidridos cíclicos, figura 18. Nesse processo ocorre o amarelamento do PC.

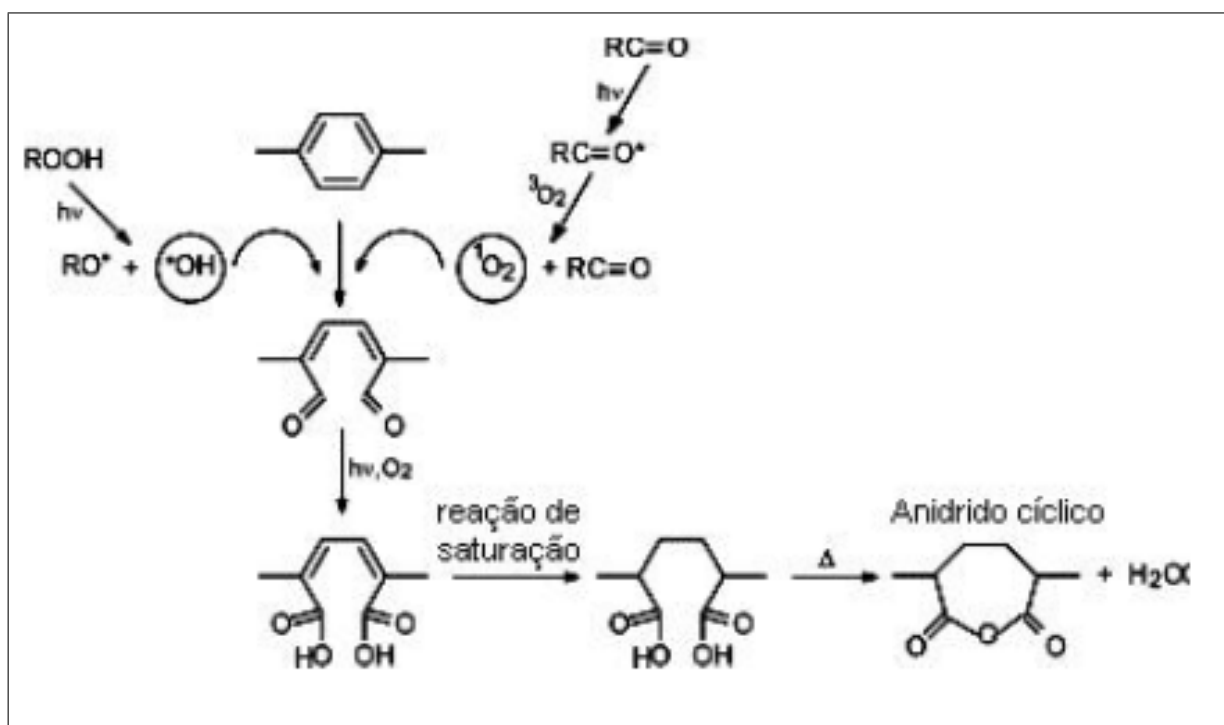


Figura 18 – Mecanismo proposto para oxidação do anel aromático. (Adaptado pelo autor).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão abordados os materiais e as metodologias empregadas para a realização do trabalho.

3.1 Materiais

O Policarbonato (PC) da marca MaKrolon® utilizado na pesquisa, na forma de grãos, figura 19, obtido das rebarbas após o processamento de Injeção, foi doado pela empresa WS de Campo Grande Moldes e Peças Plásticas. Portanto, é um material proveniente do rejeito industrial.

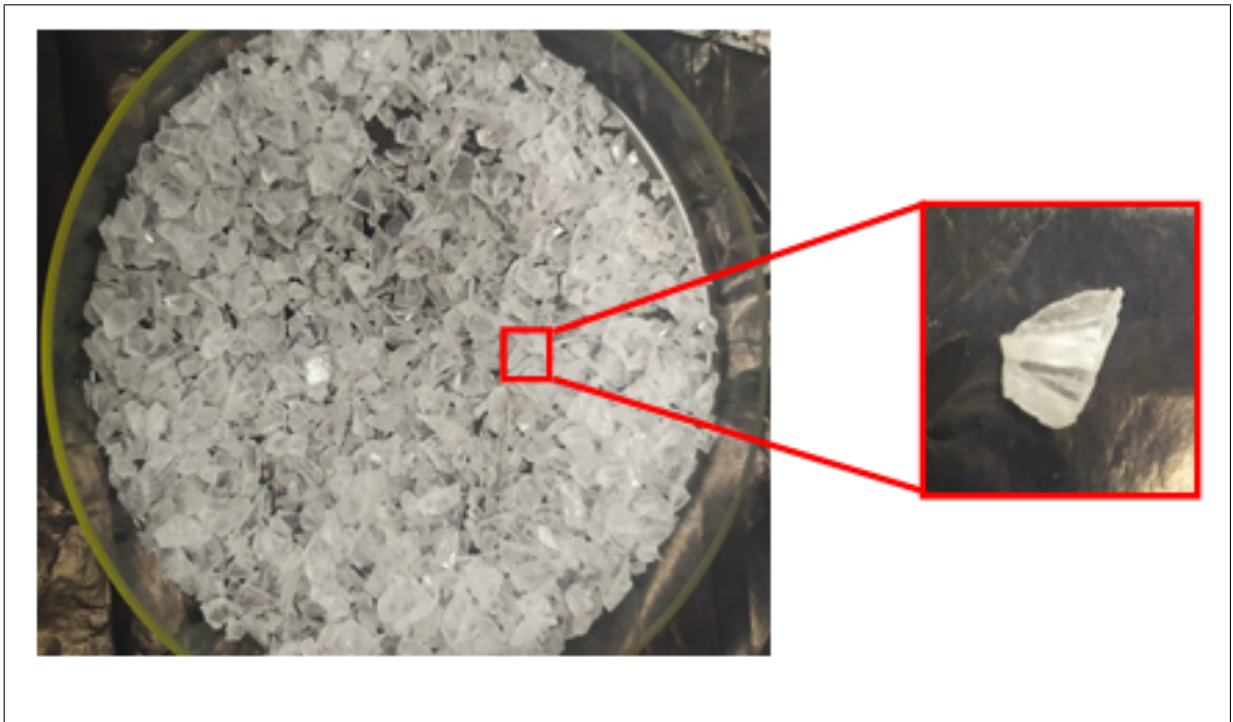


Figura 19 – Policarbonato cedido pela empresa WS Moldes.

O solvente utilizado foi o Tetrahydrofurano ((CH₂)₄O) PA ACS fabricado pela empresa Reatec Química Indústria e Comércio LTDA. O óxido de grafeno reduzido (rGO) utilizado no desenvolvimento dos nanocompósitos é produzido pela empresa BoomaTech, que possui mais de 10 anos no mercado de empresas de desenvolvimento tecnológico.

3.2 Métodos

A figura 20 sintetiza as etapas e os parâmetros aplicados no trabalho.

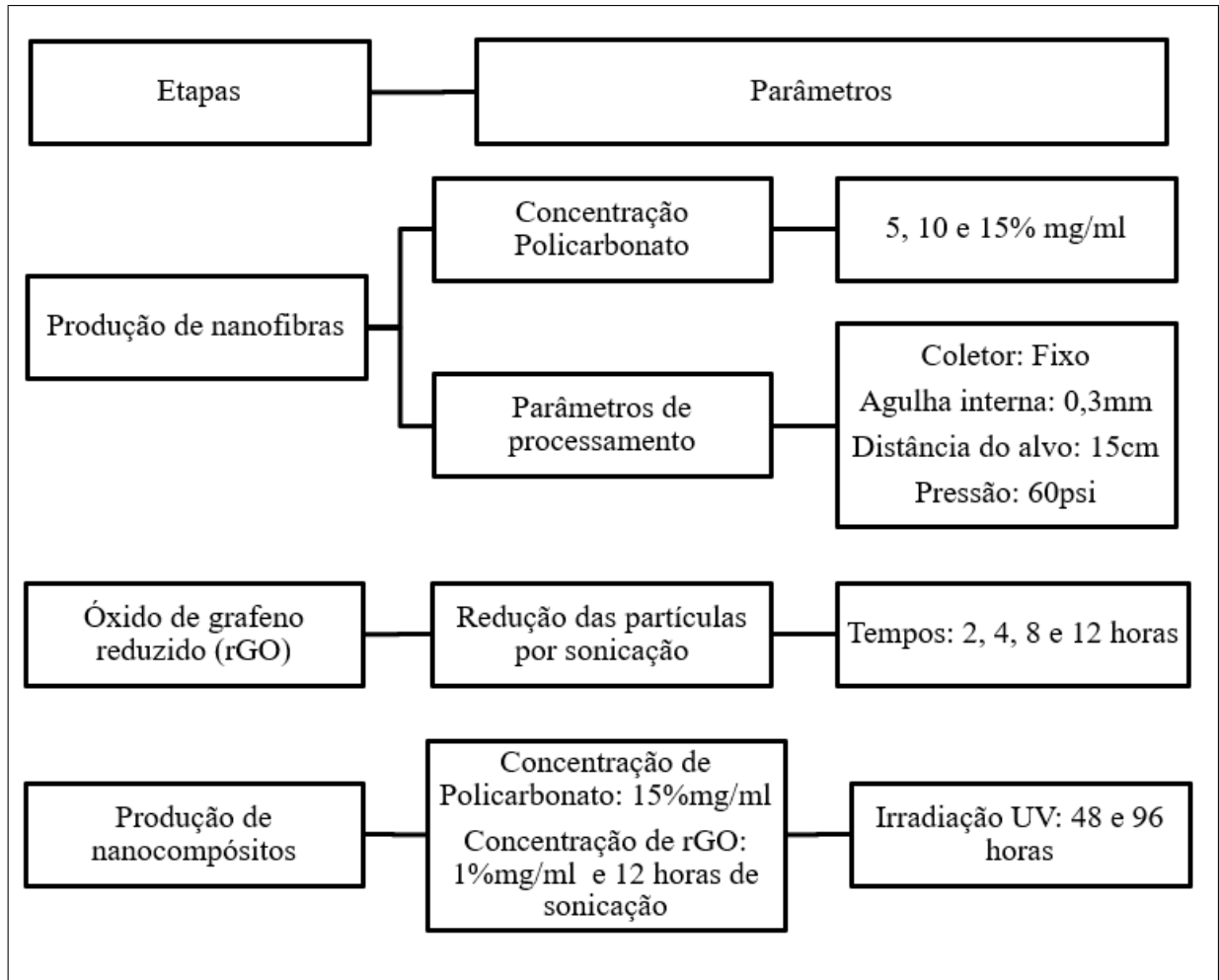


Figura 20 – Etapas da metodologia empregada.

3.2.1 Parâmetros para a produção das nanofibras

Para o processamento via *Solution Blow-Spinning* (SBS) utilizou-se o equipamento aerógrafo comercial modelo ON01 da marca ONETOOLS® com uma agulha interna de diâmetro de 0,3mm, como mostrado na figura 21, ligado a um compressor de ar.

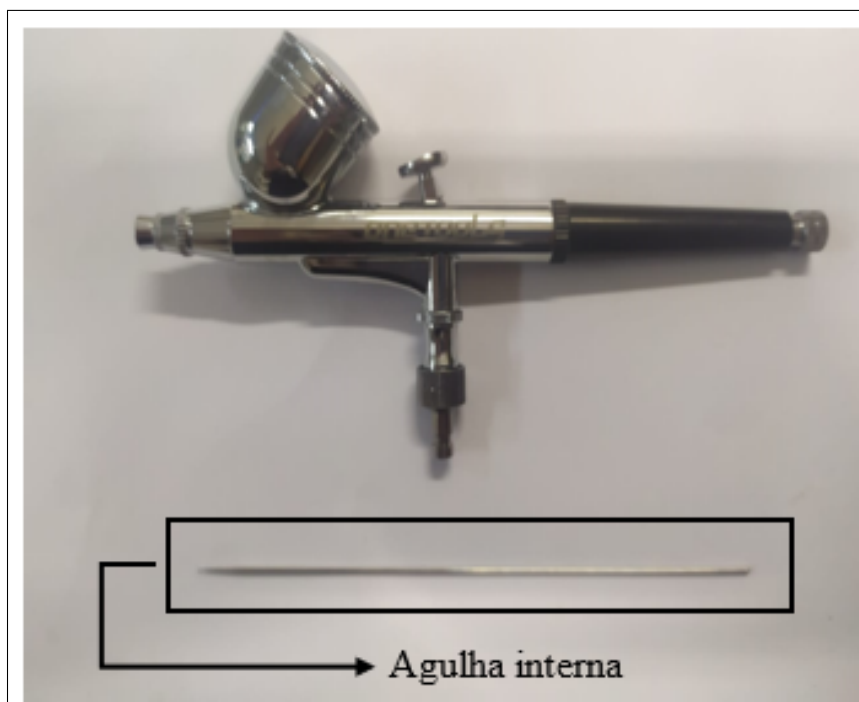


Figura 21 – Equipamento aerógrafo comercial e agulha interna.

Para produzir as nanofibras foi necessário inicialmente realizar o processo de solubilização. Neste caso, foi realizado em um agitador magnético da marca QUIMIS® em conjunto com um béquer, uma barra magnética e um filme de vedação, apropriado para sínteses, como mostrado na figura 22, em temperatura ambiente.

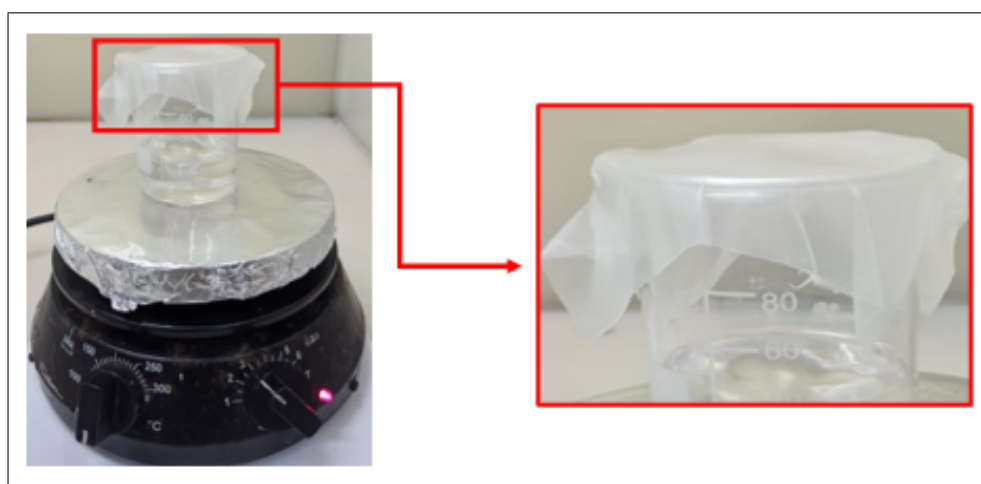


Figura 22 – Processo de solubilização.

O material após sua solubilização completa foi vertido na boca de alimentação do aerógrafo e em seguida realizado o processamento SBS. Os parâmetros utilizados no processamento via SBS foram: um coletor fixo, uma distância de 15cm entre o aerógrafo e o coletor fixo e uma pressão de 60psi, como esquematizado na figura 23. Após as análises, a concentração utilizada de policarbonato para produzir as nanofibras foi de 15%mg/ml.

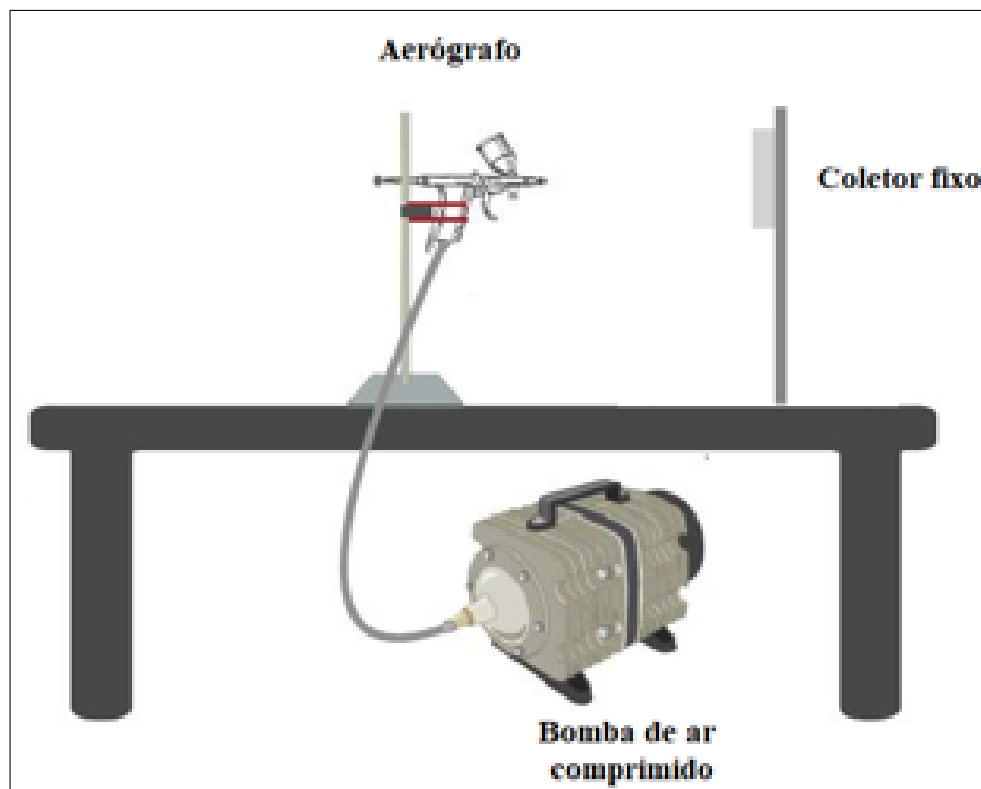


Figura 23 – Sistema do processamento SBS.

3.2.2 Parâmetros do processo de sonicação

Para reduzir o tamanho das partículas de rGO foi realizado um processo de sonicação. O equipamento utilizado foi uma Lavadora Ultrassônica da marca Soniclean 2, operando a uma frequência de ultrassom de 40kHz e com uma potência de 120W.

No processamento de sonicação foram adicionados o rGO em pó e o solvente Tetrahydrofurano (THF) em um frasco de reagente com capacidade de 100ml. Para a avaliação, foram estabelecidos 4 tempos de sonicação, sendo eles: 2, 4, 8 e 12 horas.

A média dos tamanhos das partículas foram obtidas através das análises de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo realizado mais de 50 valores para cada medida de tempo e calculado também o desvio padrão. O menor tamanho de partícula foi obtido após 12 horas de sonicação, sendo estas partículas as utilizadas na produção dos nanocompósitos.

3.2.3 Parâmetros para produção dos nanocompósitos

Os parâmetros utilizados para produzir os nanocompósitos seguem os mesmos padrões utilizados na produção das nanofibras. Apenas, é adicionado na etapa de solubilização as partículas de rGO, sonicadas após 12 horas na concentração de 1%mg/ml. A concentração de Policarbonato utilizado foi de 15%mg/ml.

3.2.4 Parâmetros da degradação por Ultravioleta (UV)

A degradação por radiação UV foi realizada através de uma câmara de sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – Ultravioleta “B” marca Comexim, modelo C-UV. As lâmpadas fluorescentes utilizadas como fonte de radiação UV são da marca Comexim com intensidade de 40W, operando numa faixa de 280/320nm, com pico em 313nm.

Os tempos de radiação UV-B escolhidos foram de 120 e 240 horas. Na literatura não são encontrados muitos trabalhos que estudam a radiação UV-B em PC, alguns exemplos de trabalhos que se assemelham são o de Harresh (2013) e Martin (2020) (72)(68).

3.3 Metodologia dos ensaios empregados

A figura 24 apresenta o esquema prático das análises que foram realizadas.

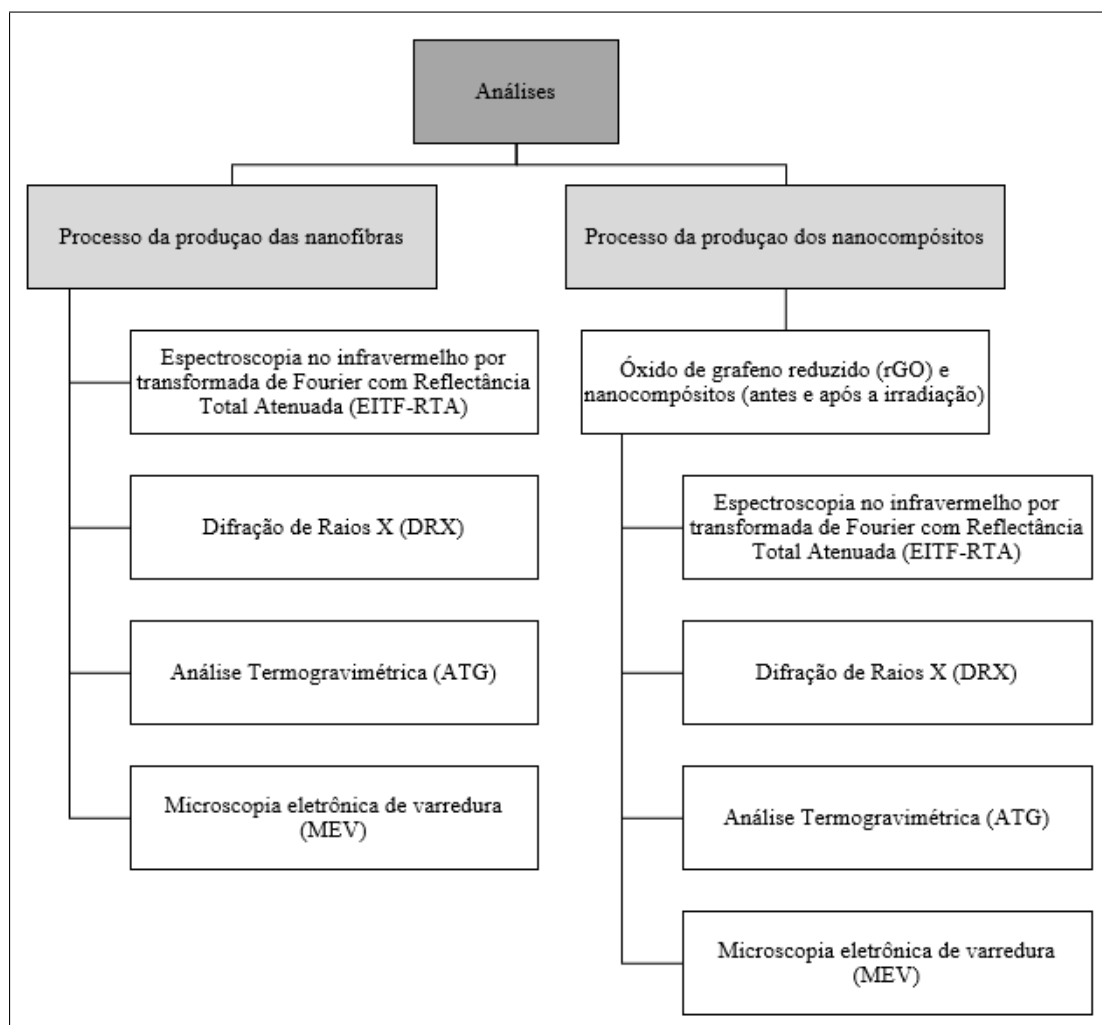


Figura 24 – Análises realizadas.

3.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A análise foi realizada no Instituto Militar de Engenharia (IME) em um espectrômetro Perkim Elmer (Spectrum 100) com um acessório de refletância total atenuada (ATR Universal), na gama de número de ondas de 650-4000 cm^{-1} . Uma pequena quantidade da amostra foi colocada sobre o cristal de diamante/ZnSe. Os espectros foram coletados como resultado de 4 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . As análises foram realizadas em temperatura ambiente. Os dados obtidos foram tratados utilizando o programa Origin Pro-8.

A degradação causada durante os processamentos e pela irradiação foi avaliada pela variação de grupos oxigenados, sendo calculada pelo Índice de Oxidação (IO) que representa a quantidade de grupos carbonila (não voláteis) presentes na amostra. O IO foi determinado a partir do cálculo da relação entre a intensidade do pico de absorção da banda referente ao estiramento da carbonila em 1773 cm^{-1} , e a intensidade do pico da absorção da banda referente à flexão fora do plano da ligação C-H do anel aromático em 833 cm^{-1} (16)(26), conforme a equação 3.1:

$$IO = \frac{I_{(1773)}}{I_{(833)}} \quad (3.1)$$

Aonde:

$I_{(1773)}$ = Intensidade do pico referente a transmitância em 1773 cm^{-1} .

$I_{(833)}$ = Intensidade do pico referente a transmitância em 833 cm^{-1} .

3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise foi realizada em um difratômetro modelo X'PERT PRO MRD da PANalytical - *Software Data Colector* pertencente ao Instituto Militar de Engenharia (IME). O difratograma foi obtido com as seguintes condições de análises: Radiação com $\text{CuK}\alpha$ (1,5418Å), operando com 45kV e 40 mA, no intervalo angular de 2° a 80°, com incrementos (*steps*) de 0,0098.

Através do difratograma obtido é possível mensurar o Índice de cristalinidade (X_c), pois pode ser dividido em duas áreas distintas, uma relativa a cristalinidade e a outra ao halo amorfo, como mostrado na figura 25. Aonde a região A_A representa a área referente a parte amorfa do polímero e a soma das regiões A_C representam a soma das áreas referentes a parte cristalina do polímero

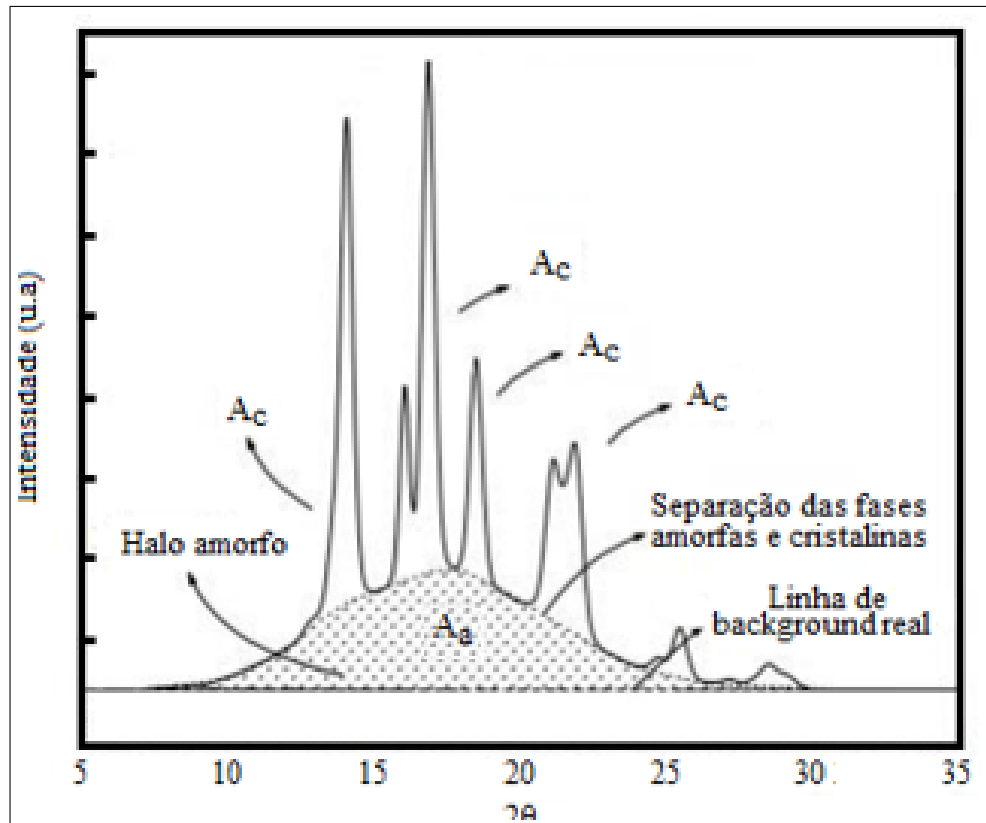


Figura 25 – Análises propostas.

O X_c pode ser calculado em função das áreas citadas, a partir da equação 3.2. (73)(74).

$$X_c = \left(\frac{A_C}{A_C + A_A} \times 100 \right) \quad (3.2)$$

3.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise da variação da massa das amostras em função da temperatura foi realizado no Instituto de Pesquisa da Marinha (IPqM), seguindo a norma ASTM E1131. Para as condições de análise foi utilizada uma faixa de temperatura variando da temperatura ambiente até 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e uma atmosfera de Nitrogênio com vazão de 50ml/min.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar os efeitos morfológicos causados pelos processamentos e pelos tratamentos físico e químico, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura, de modelo Quanta Feg 250 – Fei. As amostras foram recobertas com Ouro, já que, são materiais não condutores, em uma Câmara de Recobrimento a Vácuo, da marca Leica, no Instituto Militar de Engenharia (IME).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão dos ensaios realizados, sendo divididos em 3 módulos: Parâmetros de processamento para obter nanofibras, Partículas de óxido de grafeno reduzido (rGO) e Produção dos nanocompósitos.

4.1 Parâmetros de processamento para obter nanofibras

Para facilitar a leitura e compreensão, na tabela 3 são apresentadas as nomenclaturas das amostras.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras.

Processamento	Concentração mg/ml(%)		
	5	10	15
Solubilização	PCsolubizado5%	PCsolubizado10%	PCsolubizado15%
<i>Solution Blow-Spinning (SBS)</i>	PCsbs5%	PCsbs10%	PCsbs15%

O PC doado pela empresa e que foi utilizado como referência no comparativo será chamado de PCreciclado.

4.1.1 Análise do Policarbonato reciclado

A figura 19 apresenta a média e o desvio padrão da largura, altura e espessura dos grãos de PCreciclado, obtidos, com o auxílio de um paquímetro, através de uma amostragem de 30 grãos.

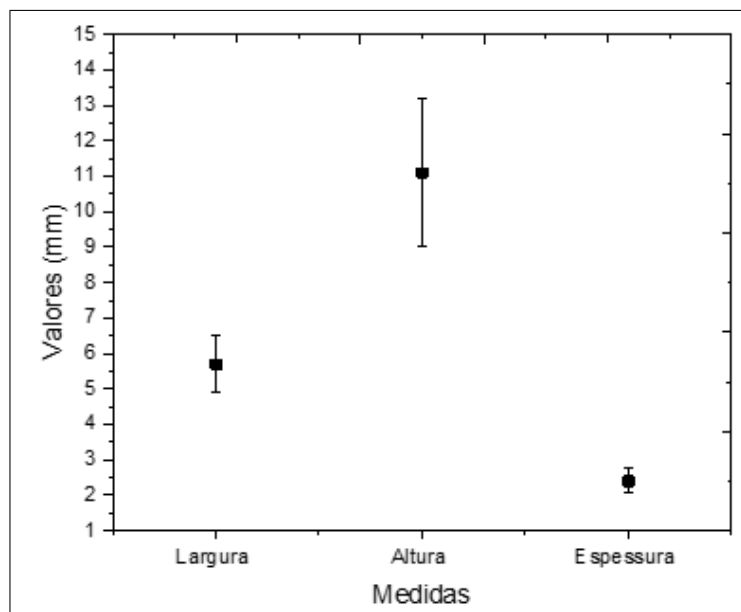


Figura 26 – Resultados das medidas dos grãos de PC reciclado.

Os grãos apresentam largura e espessura com pouca variação, já a altura apresentou um acentuado desvio padrão. O peso médio também foi calculado, sendo de $0,114\text{mg} \pm 0,031$.

O tamanho do grão afeta diretamente o processo de solubilização, já que, quanto menor for o tamanho grão, maior será a superfície de contato com o meio de dissolução, facilitando assim o processo de solubilização (75).

Em uma possível aplicação industrial é extremamente importante levar em consideração os fatores que facilitam e otimizam o processamento. Segundo Xiao e Lin (2021), atualmente as empresas e indústrias buscam cada vez mais novas tecnologias, desenvolvimentos e agilidades no processo produtivo, principalmente pela competitividade industrial.

Observa-se, então, que os grãos de PC utilizados na pesquisa apresentam pouca diferença entre si, já que, apesar da altura indicar uma maior desigualdade, outros fatores como largura, espessura e peso, apresentam similaridade no conjunto. Este fato auxilia na etapa de solubilização do material, pois gera uma melhor padronização no procedimento.

4.1.2 Tempo de solubilização e cristalização

Visando determinar o tempo de solubilização e cristalização, foram preparadas soluções com concentrações de 5, 10 e 15%mg/ml. O PC ao ser solubilizado tende a produzir cristalização, perdendo não somente a transparência mais também mudando suas propriedades mecânicas (19).

O tempo de solubilização total foi cronometrado e registrado. Para calcular o

tempo de cristalização, após a solubilização completa, foi depositado uma alíquota de 1ml de cada solução em uma placa de vidro. Esse processo foi repetido 3 vezes para ser calculada a média. Em repouso e à temperatura ambiente, cada amostra foi cronometrada e monitorada até sua cristalização total, conforme mostrado na figura 27.

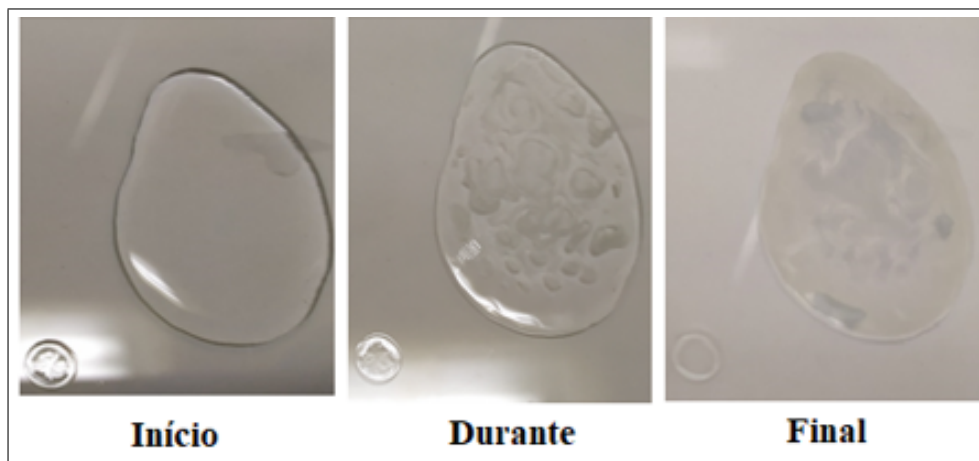


Figura 27 – Amostra PCsolubilizado10% durante a etapa de cristalização.

Os resultados dos tempos de solubilização e cristalização estão apresentados na figura 28.

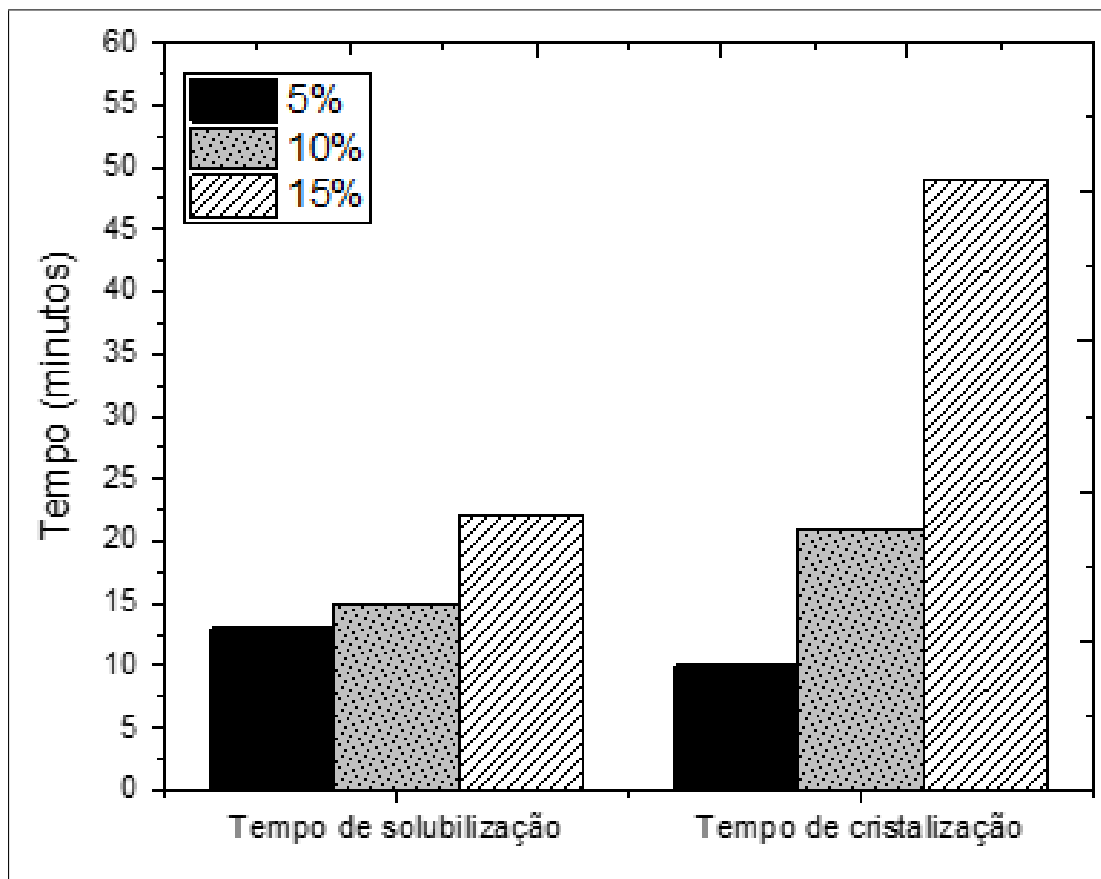


Figura 28 – Resultados do tempo de solubilização e cristalização.

A média dos tempos de solubilização e cristalização das amostras com concentração de 5%mg/ml apresentou os menores valores. Segundo a literatura, a quantidade de soluto influencia diretamente no tempo de solubilização, pois quanto menor a quantidade de soluto mais facilmente consegue se dispersar no meio reacional, fazendo com que o solvente consiga ser absorvido e assim solubilizar o material (76)(77).

Ao observar a média da diferença do tempo de solubilização entre as concentrações de 5 e 10%mg/ml nota-se pouca diferença. Esse resultado é importante em termos de processamento, pois mesmo dobrando a concentração, o tempo de solubilização foi similar. Entretanto, o tempo de cristalização dobrou, pois com o aumento da concentração, consequentemente, há um aumento na viscosidade, o que dificulta a evaporação do solvente. Tal fato é observado na concentração de 15%mg/ml, que levou aproximadamente 3 vezes mais tempo do que o tempo de cristalização da solução com 5%mg/ml (78).

Esses resultados são importantes, principalmente, para determinar os parâmetros de processamento via SBS, pois quanto menor o tempo de cristalização mais diligente deverá ser o processo de produção, a fim de evitar o entupimento dentro do equipamento.

4.1.3 Resultados obtidos pela Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (EITF-RTA)

A figura 29 apresenta os resultados do PCreciclado, da solubilização e dos processamentos por SBS. Estes dados foram tratados pelo programa Origin, após a realização da análise EITF-RTA.

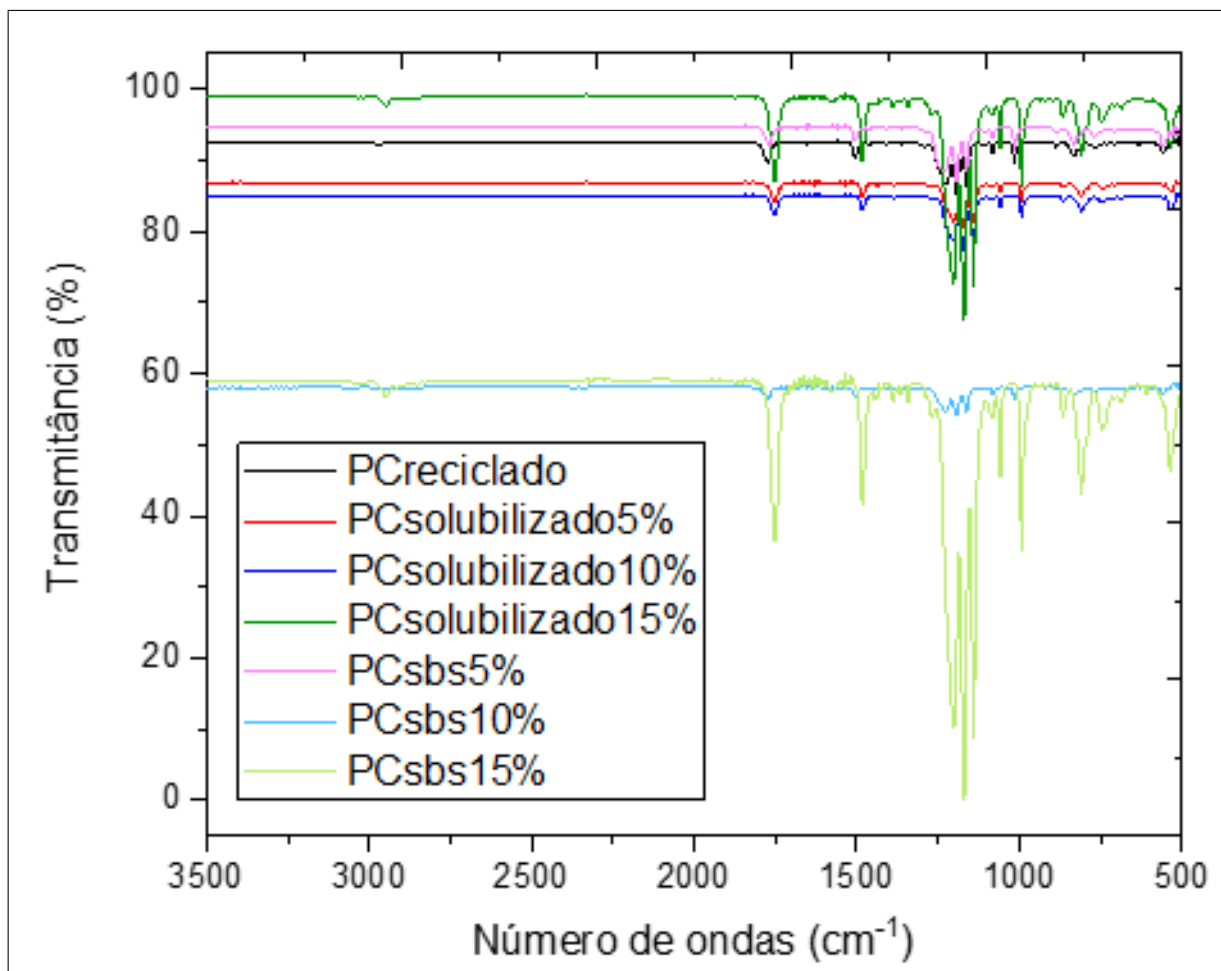


Figura 29 – Resultados do FTIR-ATR.

O pico em 1773cm^{-1} , que corresponde ao alongamento da vibração de carbonato ($\text{C}=\text{O}$), aparece com maior intensidade nas amostras $\text{PCsolubilizado15\%}$ e PCsbs15\% . Esse alongamento pode ser ocasionado pela maior degradação decorrente pelas etapas do processamento. Fato indicado na análise de tempo de solubilização, na qual as concentração de 15% obtiveram maior tempo de exposição com o solvente para ser solubilizada completamente (16)(79).

Segundo Feng (2012), a alcoólise ou hidrólise da ligação de carbonato é uma das principais vias de degradação do PC, sendo possível identificar os derivados de fenol livres pelas bandas de absorvância próximas de 1500cm^{-1} (alongamento do anel e vibração esquelética de compostos fenil). Esse pico aparece com maior intensidade nas amostras de $\text{PCsolubilizado15\%}$ e no PCsbs15\% , como mostrado na figura 30 (16)(26)(79)(80).

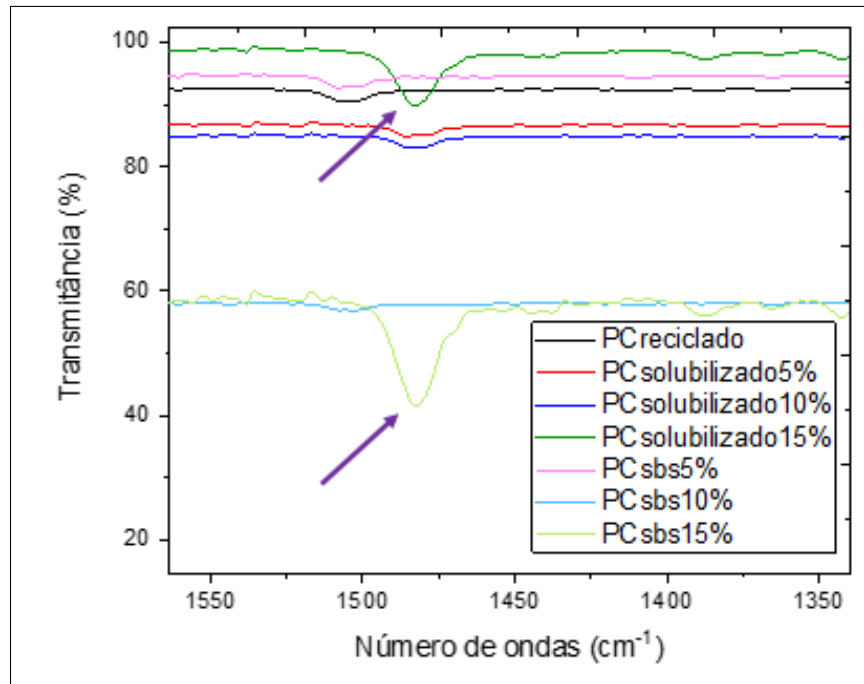


Figura 30 – Espectros de FTIR indicando a banda de absorvância próxima de 1500cm^{-1} .

O pico entre 850 e 800cm^{-1} corresponde a vibração de deformação entre Carbono e Hidrogênio dos anéis aromáticos, que só aparece nas amostras de PCsolubilizado15% e no PCsbs15% indicando novamente que ocorreu degradação, como mostrado na figura 31(16)(26)(79)(80).

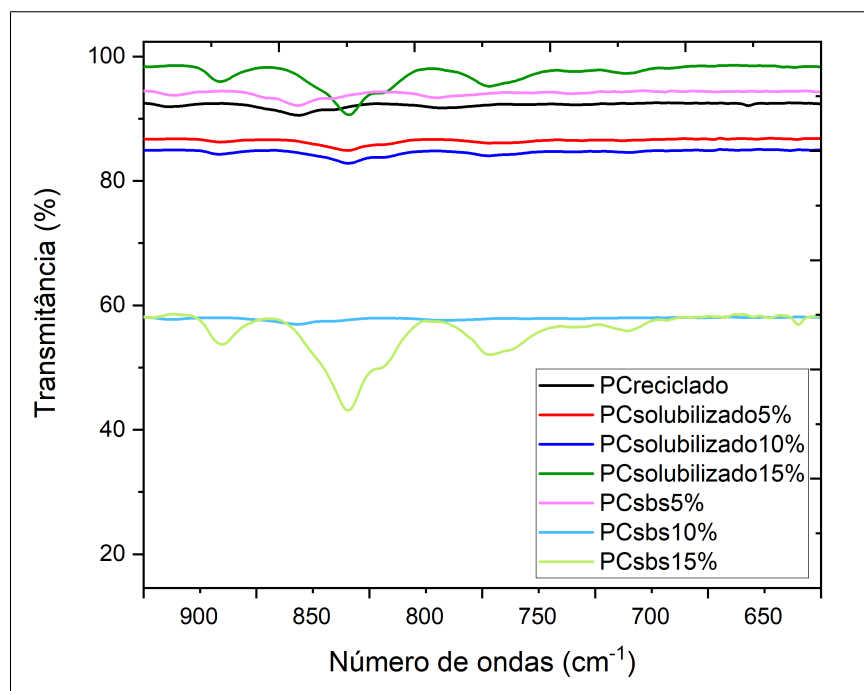


Figura 31 – Espectros de FTIR indicando a banda de absorvância próxima de 830cm^{-1} .

Ao observar os resultados da amostra PCsbs15%, verifica-se que há uma degradação sutil do PC após o reprocessamento via SBS, podendo estar associado ao maior tempo de exposição do PC ao solvente THF durante a solubilização e ao estiramento e fricção das cadeias poliméricas em direção ao coletor fixo.

A degradação oxidativa ocasionada por cada processamento no PC foi avaliada por meio do Índice de Oxidação (IO), utilizando os picos referentes ao grupo funcional carbonila em 1773cm^{-1} e a intensidade do pico de absorção do anel aromático em 833cm^{-1} . Os valores do IO foram determinados pela equação 3.1 e o resultado é apresentado na tabela 4.

Tabela 4 – Valores do IO das amostras de PC antes e após os processamentos.

Condição	1773cm^{-1}	833cm^{-1}	Índice de Oxidação (IO)
PCreciclado	89,7659	90,4428	0,993
PCsolubilizado5%	84,1809	84,8084	0,993
PCsolubilizado10%	82,1565	82,8213	0,992
PCsolubilizado15%	86,9431	90,6180	0,959
PCsbs5%	191,7471	92,3743	0,993
PCsbs10%	56,5074	57,0499	0,990
PCsbs15%	36,3145	43,0557	0,843

A partir da análise quantitativa é observado uma sutil e linear diminuição do IO com aumento da concentração de PC. O decréscimo observado no IO é um indicativo de que ocorreu degradação no PC, podendo ter ocorrido cisão entre as ligações, preferencialmente no grupo carbonila com provável eliminação de monóxido e dióxido de carbono. O efeito mais drástico foi verificado nas concentrações de 15% para ambos os processamentos (16)(26).

Os resultados observados no IO estão de acordo com os resultados apresentados na figura 30 e 31, que indicam uma maior intensidade nos picos característicos da degradação do PC nas amostras processadas por SBS e solubilização cuja concentração é de 15%, sendo maior no PC processado por SBS.

4.1.4 Difração de raios X (DRX)

A figura 32 apresenta o difratograma gerado das amostras de PCreciclado e PC processado via SBS.

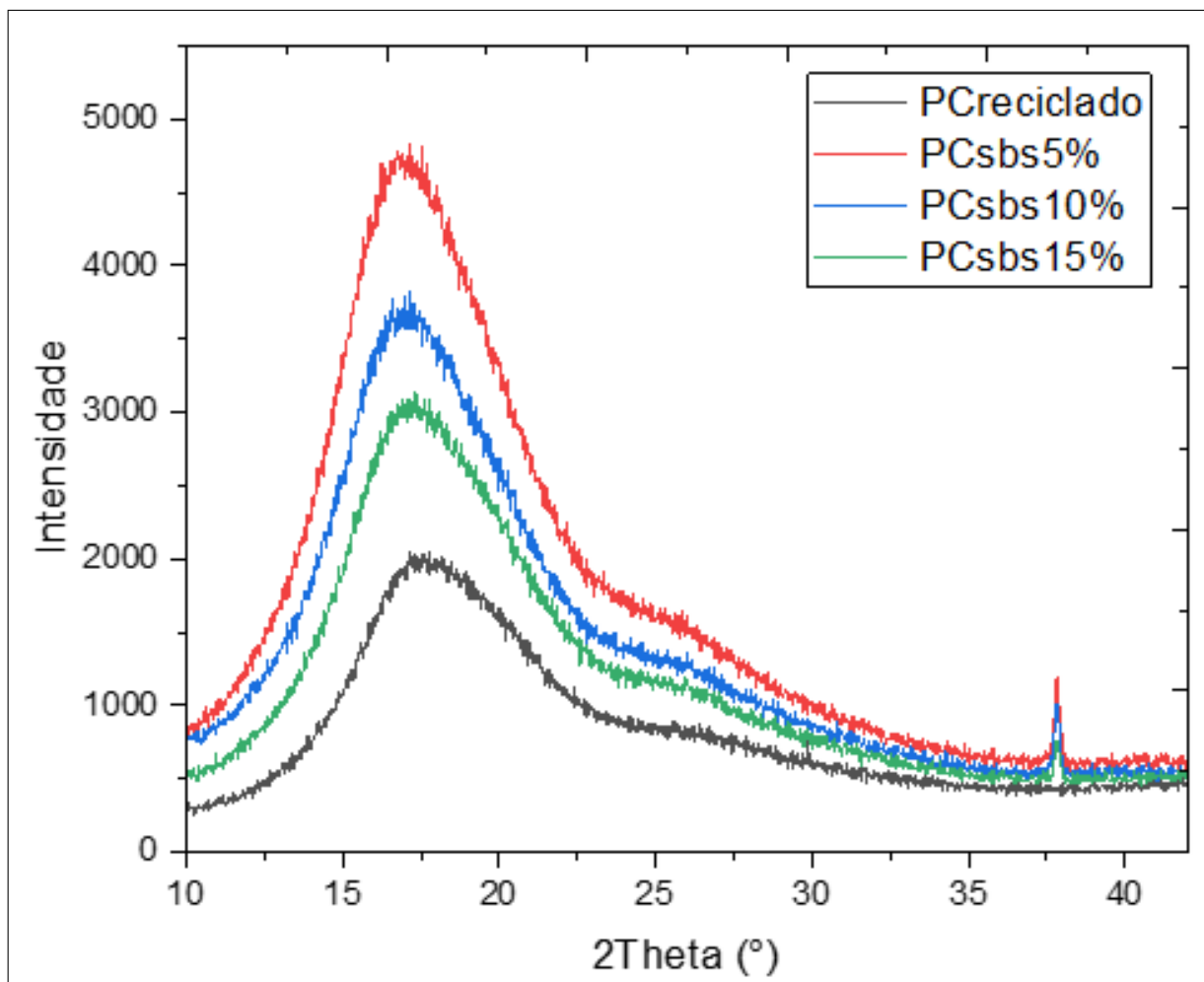


Figura 32 – Difratograma das amostras.

O pico em torno do ângulo $17,2^\circ$ corresponde aos planos (020) e (201), característico do PC. Nas amostras processadas por SBS surge um pico menos intenso em $37,7^\circ$, indicando que o processamento SBS alterou a estrutura cristalina do PC. Utilizando a equação 3.2 foi calculado o índice de cristalinidade (X_c) mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 – Áreas cristalinas, amorfas e os índices de cristalinidade (X_c) das amostras de PCreciclado e processadas por SBS.

Amostra	Área cristalina	Área amorfa	$X_c(\%)$
PCreciclado	5243,01	9030,83	36,73
PCsbs5%	12595,93	20040,42	38,60
PCsbs10%	9960,64	14870,34	40,11
PCsbs15%	9569,87	11888,90	44,60

Os resultados obtidos indicam um aumento na cristalinidade do material, podendo estar associado ao estiramento nas cadeias poliméricas pelo SBS, que pode proporcionar uma orientação nas cadeias fazendo com que o material apresente cristalinidade. Conseqüentemente, com o aumento da concentração a cristalinidade também aumentou.

Na amostra PCsbs15% houve um aumento de 21% na cristalinidade em comparação ao PCreciclado.

4.1.5 Resultados da Análise Termogravimétrica (TGA)

Os resultados da análise termogravimétrica estão apresentados na figura 33.

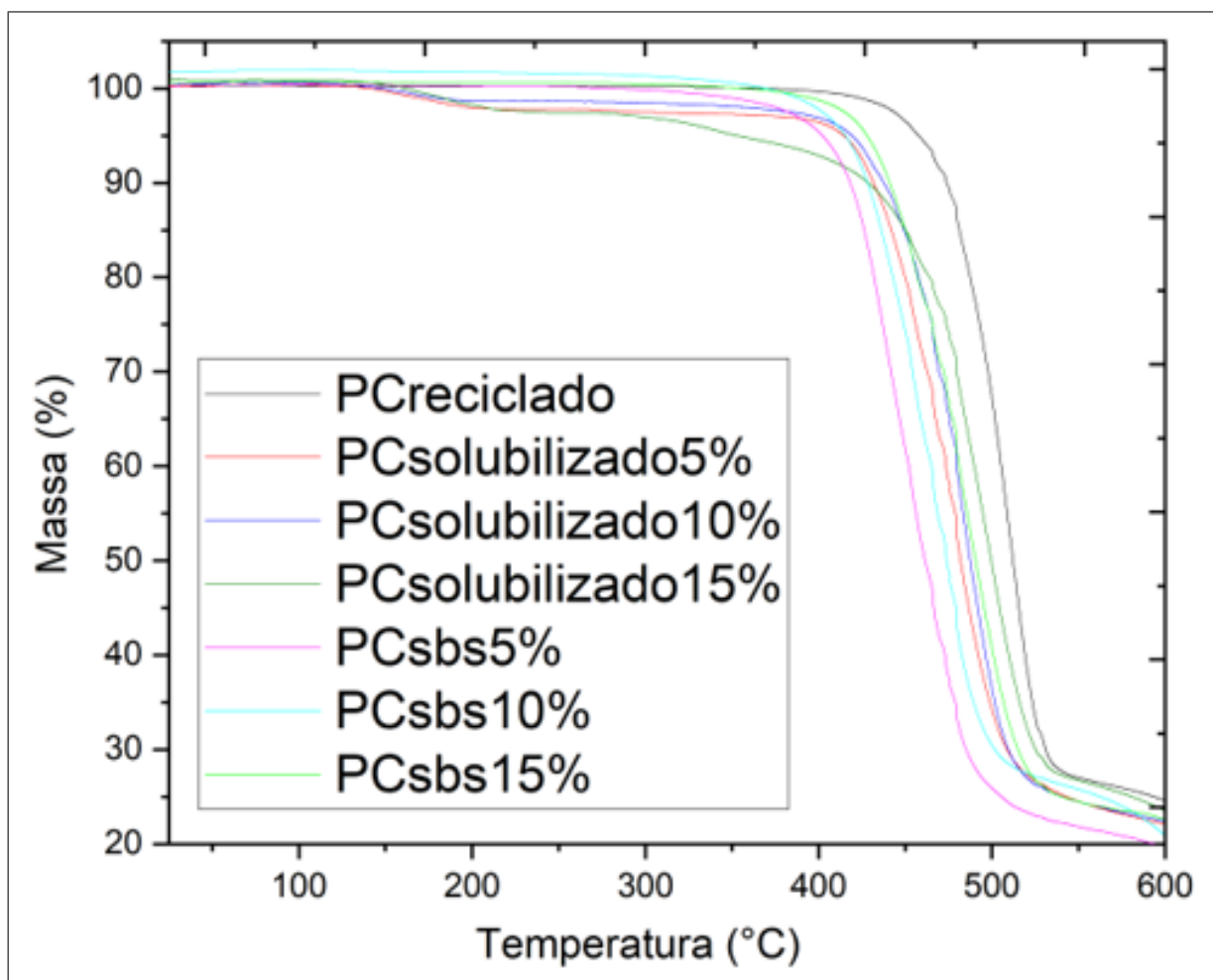


Figura 33 – Curvas típicas de ATG do policarbonato em cada condição.

Os resultados indicam um descolamento na curva da temperatura de transição vítrea (T_g) em função do aumento da concentração de PC. Para uma melhor visualização, devido as sobreposições decorrentes, e a fim de determinar a temperatura do início da degradação (T_{onset}), foi calculado a derivada de cada curva, através do programa Origin. Nas figuras 34, 35, 36, 37, 38, 39 e 40.

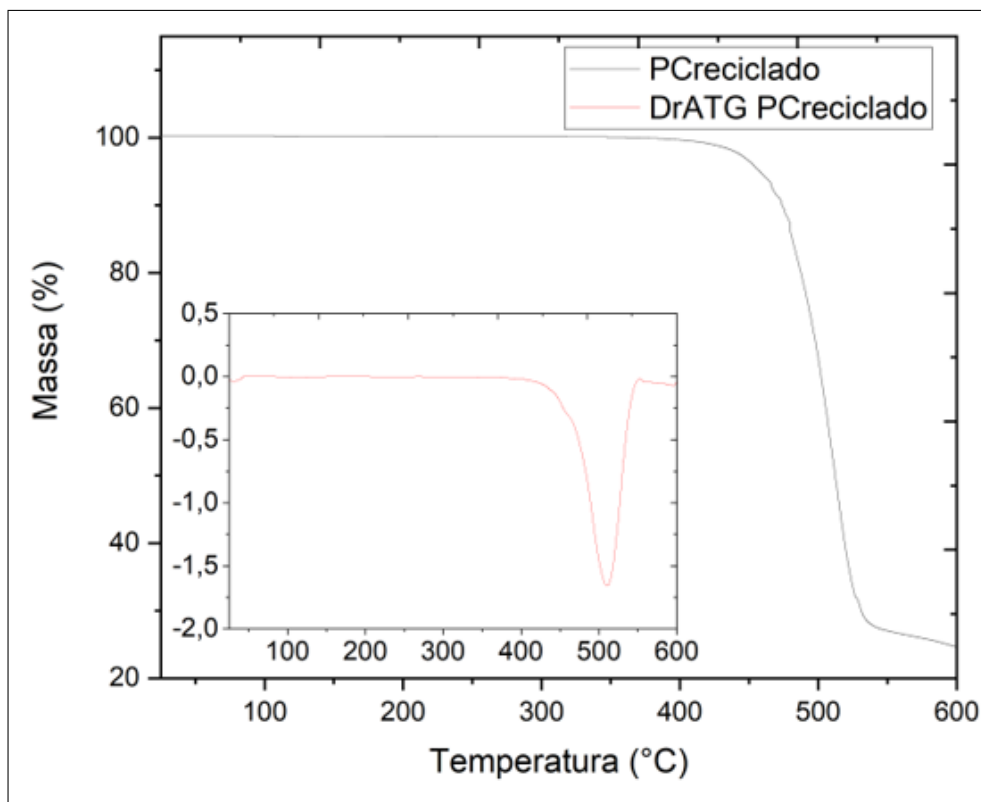


Figura 34 – Curvas de TGA e DrTGA do PCreciclado.

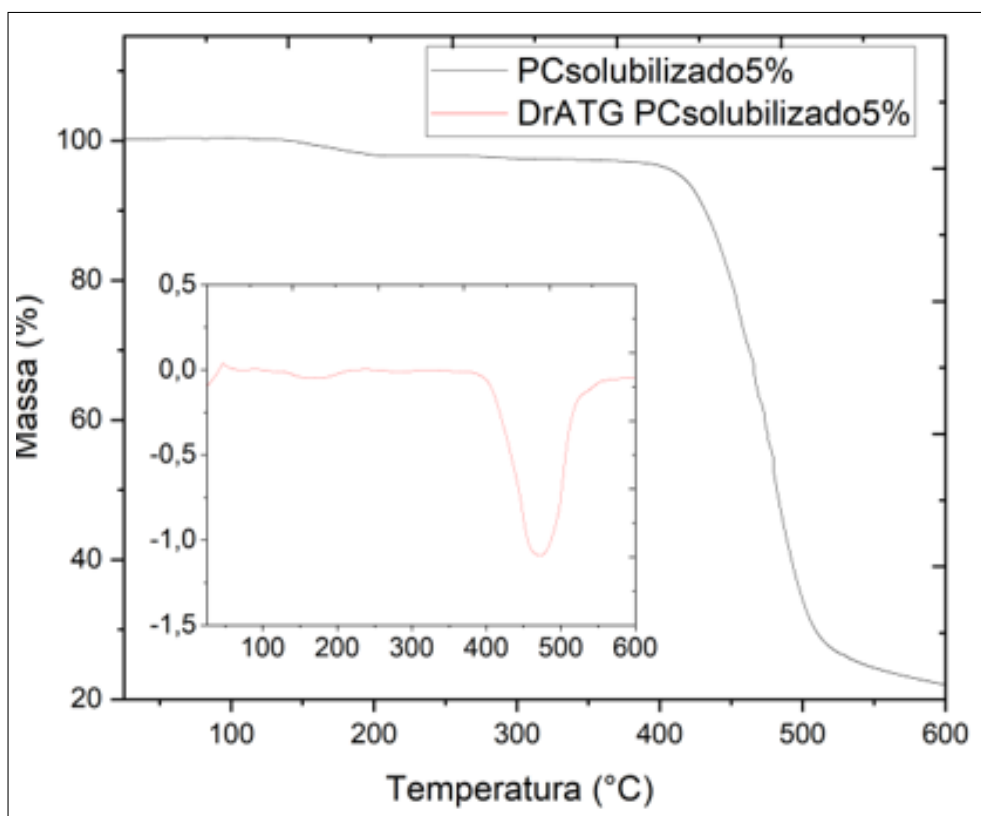


Figura 35 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsolubilizado5%.

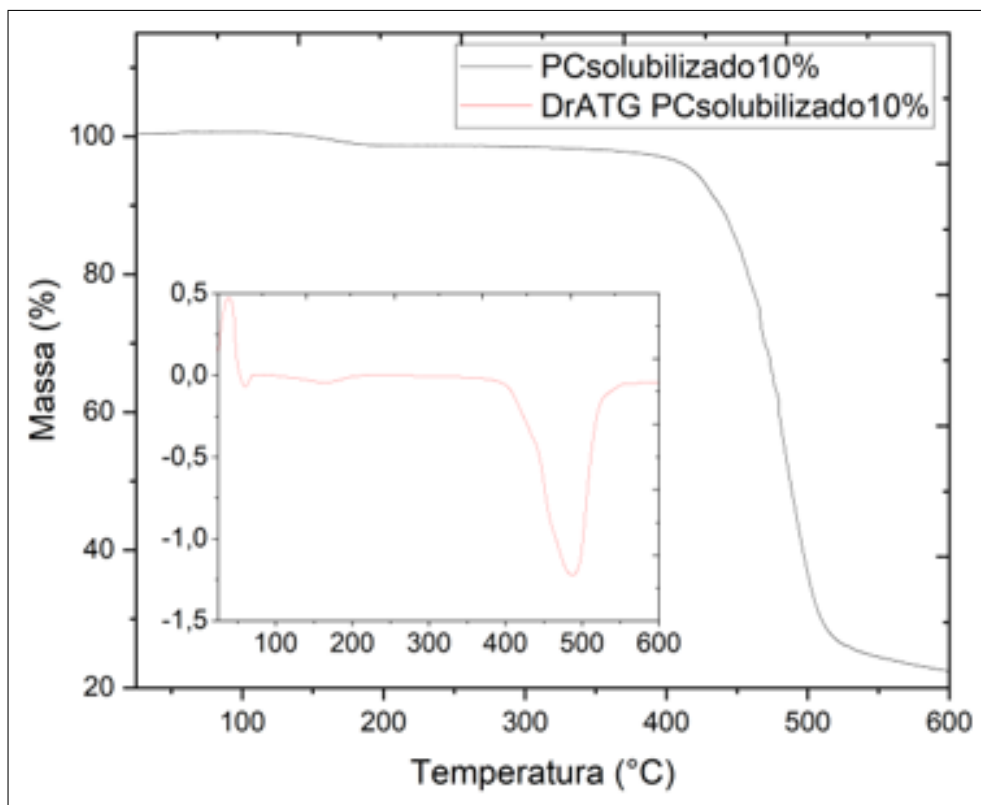


Figura 36 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsolubilizado10%.

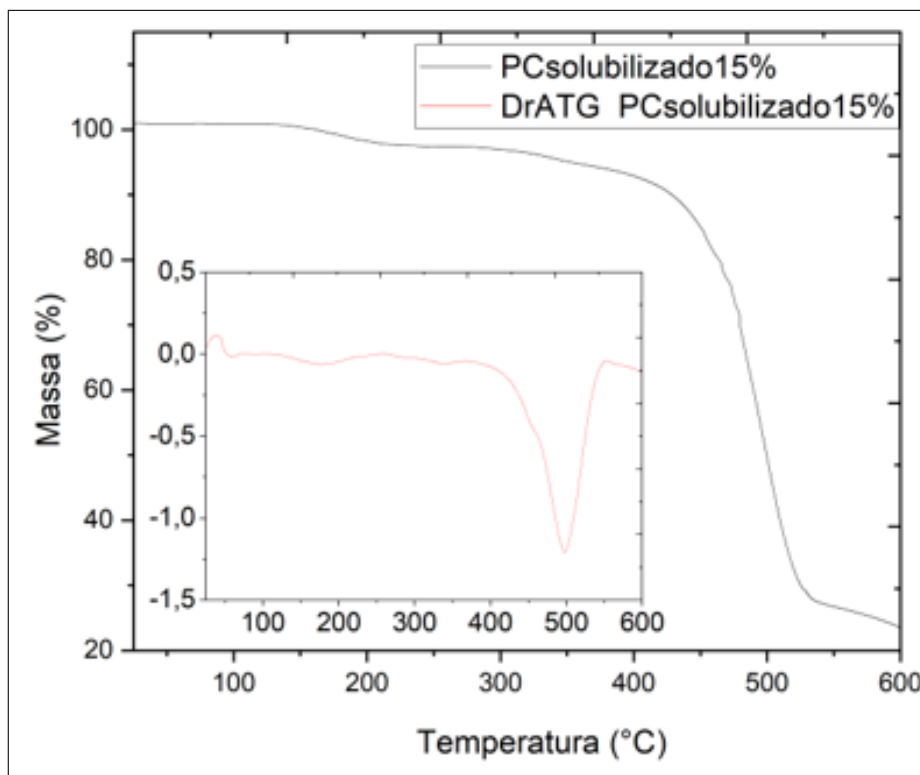


Figura 37 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsolubilizado15%.

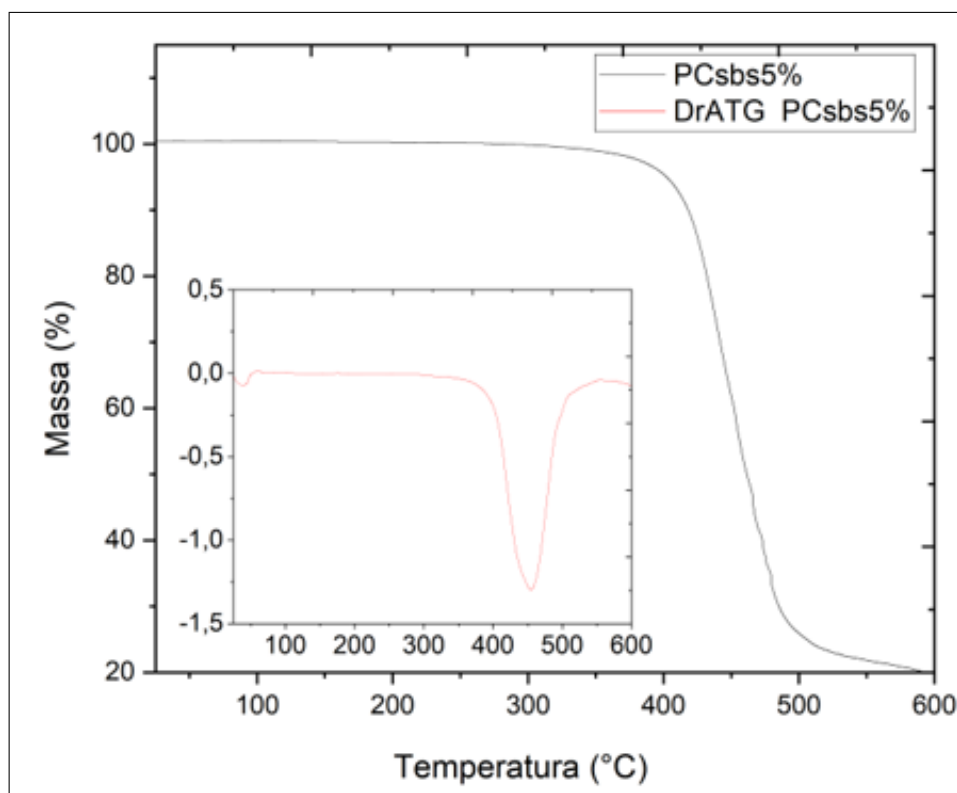


Figura 38 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb5%.

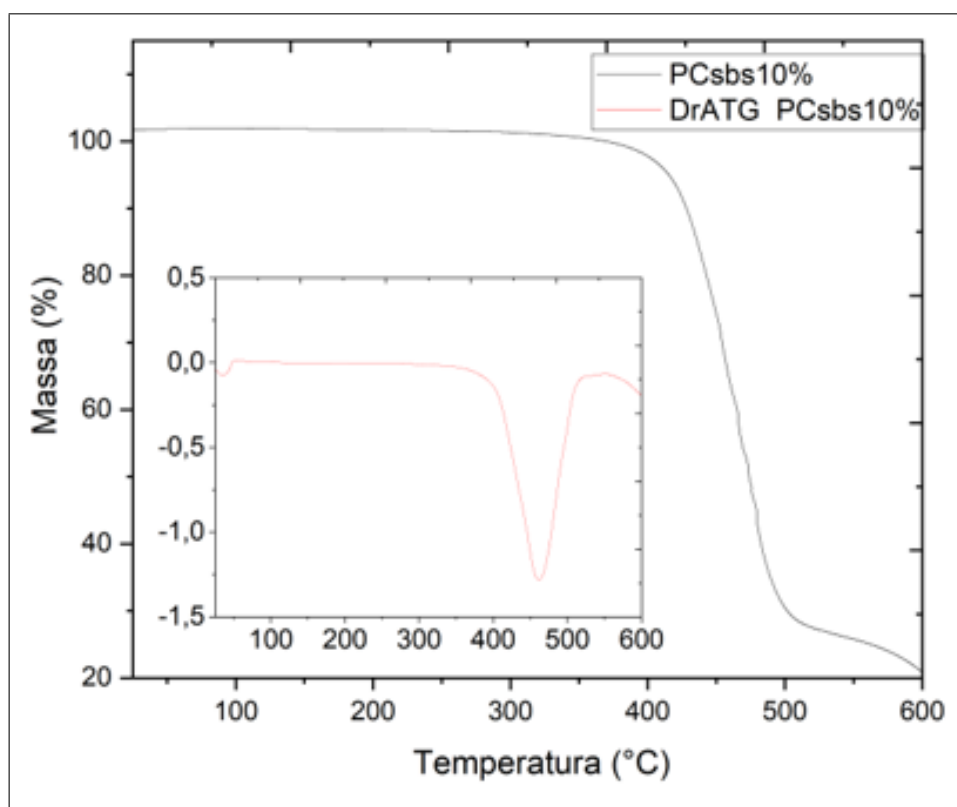


Figura 39 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb10%.

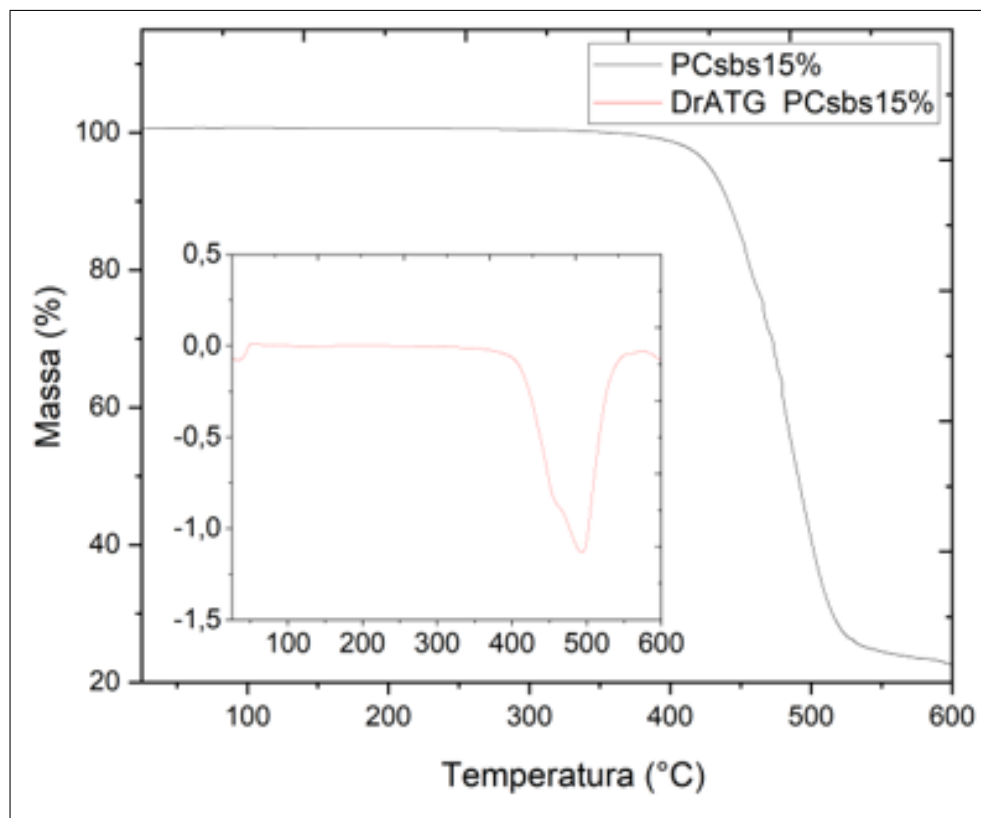


Figura 40 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsbs15%.

O valor da T_{onset} encontrado para cada amostra é apresentado na tabela 6.

Tabela 6 – Valores da T_{onset} encontrado para cada amostra de PC antes e após os processamentos.

Amostras	$T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$
PCreciclado	509,71
PCsolubilizado5%	472,02
PCsolubilizado10%	487,65
PCsolubilizado15%	497,82
PCsbs5%	454,15
PCsbs10%	462,13
PCsbs15%	484,45

As T_{onset} das amostras foram inferiores a do PCreciclado, indicando que em ambos os processamentos ocasionaram degradação no PC. Esses resultados corroboram com os encontrados na análise EITF-RTA. Logo, o solvente pode ter proporcionado a cisão de ligações secundárias.

O PC processado por SBS apresentou as menores T_{onset} ao ser comparado com a solubilização. Como durante o processamento as macromoléculas do polímero são estiradas e submetidas a força de cisalhamento, podem ser mais degradadas (81).

Ao comparar a influência das concentrações nas amostras, nota-se que elas são diretamente proporcionais ao T_{onset} . De acordo com a literatura, com o aumento do peso molecular, ocorre um aumento no número de emaranhamentos, proporcionando assim melhores desempenhos térmicos e aumento da T_{onset} em materiais poliméricos (20).

4.1.6 Aspecto visuais

O Policarbonato, ao ser solubilizado em 5, 10 e 15% apresentou diferentes propriedades visuais após a cristalização. Para o PCsolubilizado5% apresentou-se como um filme com certa transparência e flexibilidade. O PCsolubilizado10% apresentou certa opacidade e uma maior rigidez do que o PCsolubilizado5%. Por último o PCsolubilizado15% apresentou-se completamente opaco e rígido.

De acordo com a literatura a opacidade dos materiais poliméricos está diretamente ligada ao grau de cristalinidade, portanto, quanto maior opacidade do material, possivelmente maior será a cristalinidade, o que foi observado nos resultados de DRX das amostras. O aumento do grau de cristalinidade também influencia na deformação elástica do material polimérico, ocasionando uma menor tenacidade, e nas propriedades térmicas, aumentando a T_g , como foi observado nos resultados de ATG (23).

No processamento SBS também foi observado os aspectos de transparência e opacidade. Utilizando como um coletor fixo uma placa de petri, durante 5 minutos, para cada concentração, foi processado o PC de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3. Na figura 41 são apresentados os resultados do PCsbs5% e PCsbs10%.

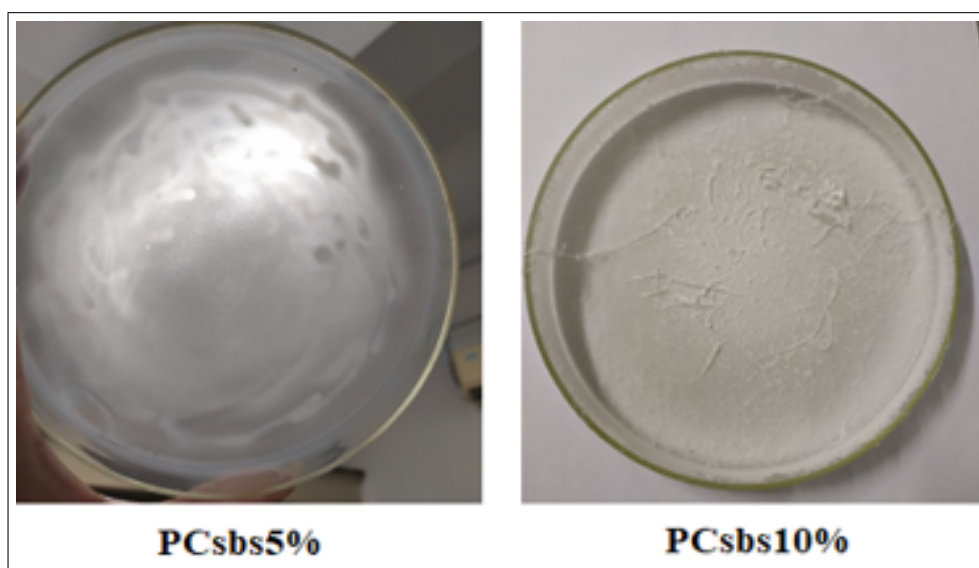


Figura 41 – Aspecto visual do PCsbs5% e PCsbs10%.

A amostra PCsbs5% formou um película transparente. Já a amostra PCsbs10% produziu uma película completamente opaca. A amostra PCsbs15% produziu um filme flexível, opaco e resistente, como ilustrado na figura 42

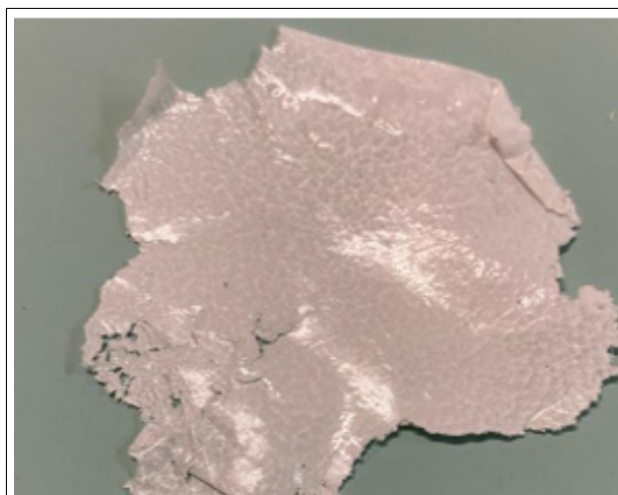


Figura 42 – Aspecto visual do PCsb15%.

Os aspectos visuais corroboram com os resultados encontrados nas análises de DRX e T_{onset} , pois indicam que a amostra PCsb15% possui melhores propriedades em comparação com as outras amostras que foram processadas por SBS.

4.1.7 Resultados da Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia obtida pela análise de MEV do PCreciclado é apresentada na figura 43. É possível observar que a superfície do material possui uma certa rugosidade e algumas imperfeições que podem ser decorrentes do primeiro processamento pelo qual foi submetido.

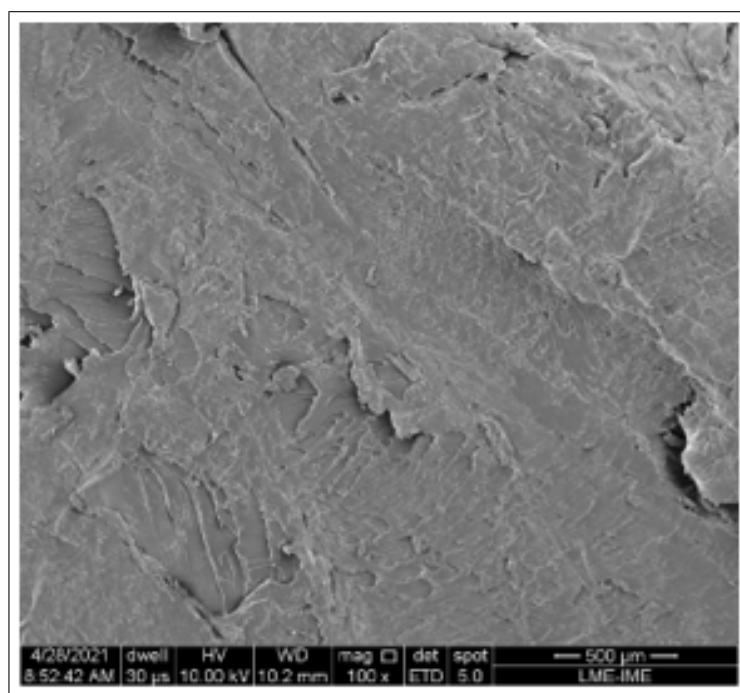


Figura 43 – Micrografia com 500µm do PCreciclado.

A capacidade do processamento SBS na produção de nanofibras foi verificada através das micrografias das amostras PCsbs5%, PCsbs10% e PCsbs15%. A micrografia da amostra PCsbs5% é apresentada na figura 44.

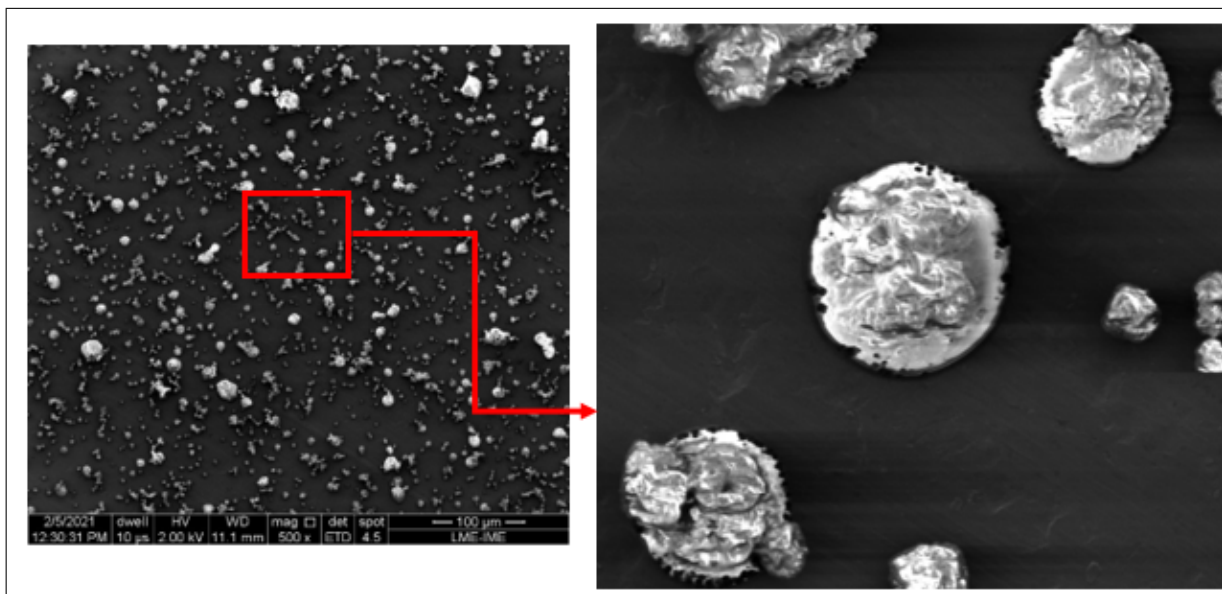


Figura 44 – Micrografia com 100µm do PCsbs5%.

As amostras com concentração de 5% produziram apenas gotículas micrométricas de PC. Foi averiguado o tamanho médio dessas gotículas formadas, utilizando uma ferramenta de régua do próprio software do equipamento do MEV, como indicado na figura 45. A média do tamanho das gotículas foi de $8,69\mu\text{m} \pm 2,37\mu\text{m}$. Esse resultado é importante pois indica que concentrações de 5% não produzem nanofibras.

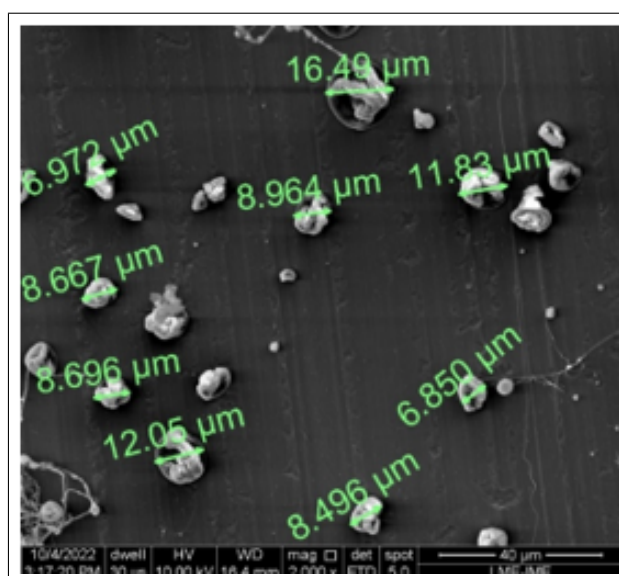


Figura 45 – Micrografia com 40µm do PCsbs5%.

Na figura 46 é mostrado a micrografia da solução em 10%.

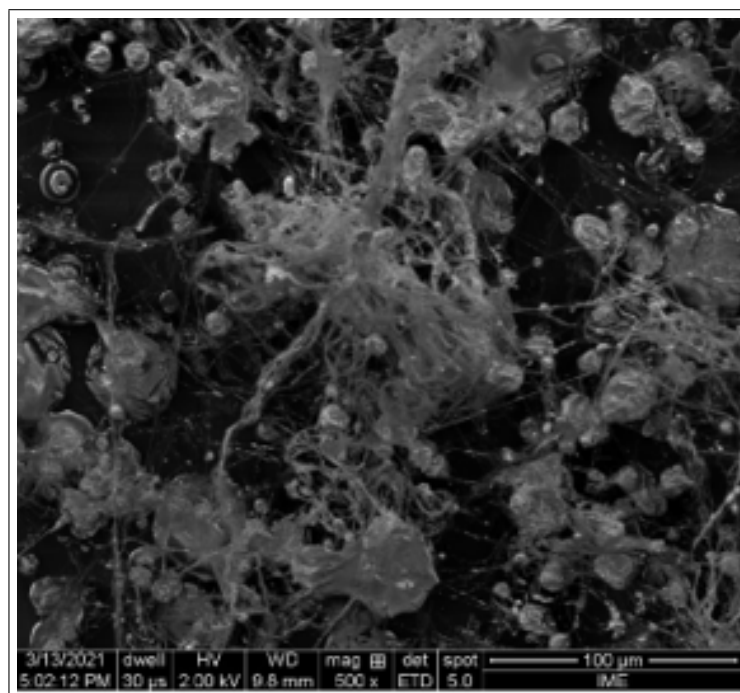


Figura 46 – Micrografia com 100μm do PCsb10%.

Nas amostras de PCsb10% é possível observar a formação de gotículas e de algumas nanofibras. Na figura 47 é mostrado as dimensões das gotículas formadas que apresentaram como média $27,51\mu\text{m} \pm 10,68\mu\text{m}$ de tamanho, sendo maior que nas amostras de PCsb5%.

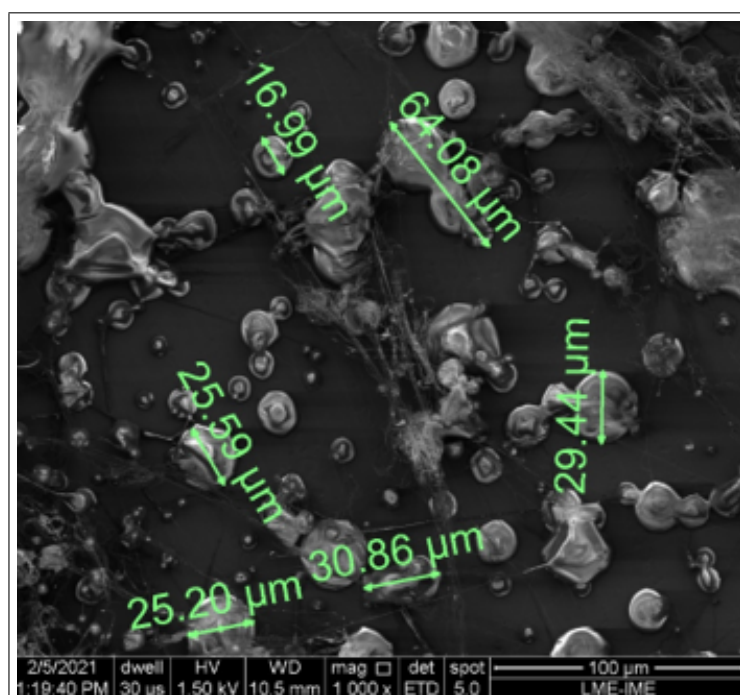


Figura 47 – Micrografia 100μm das gotículas do PCsb10%.

As concentrações de 5 e 10% ainda não são ideais para a produção de nanofibras. Na figura 48 é mostrado a micrografia da solução em 15%.

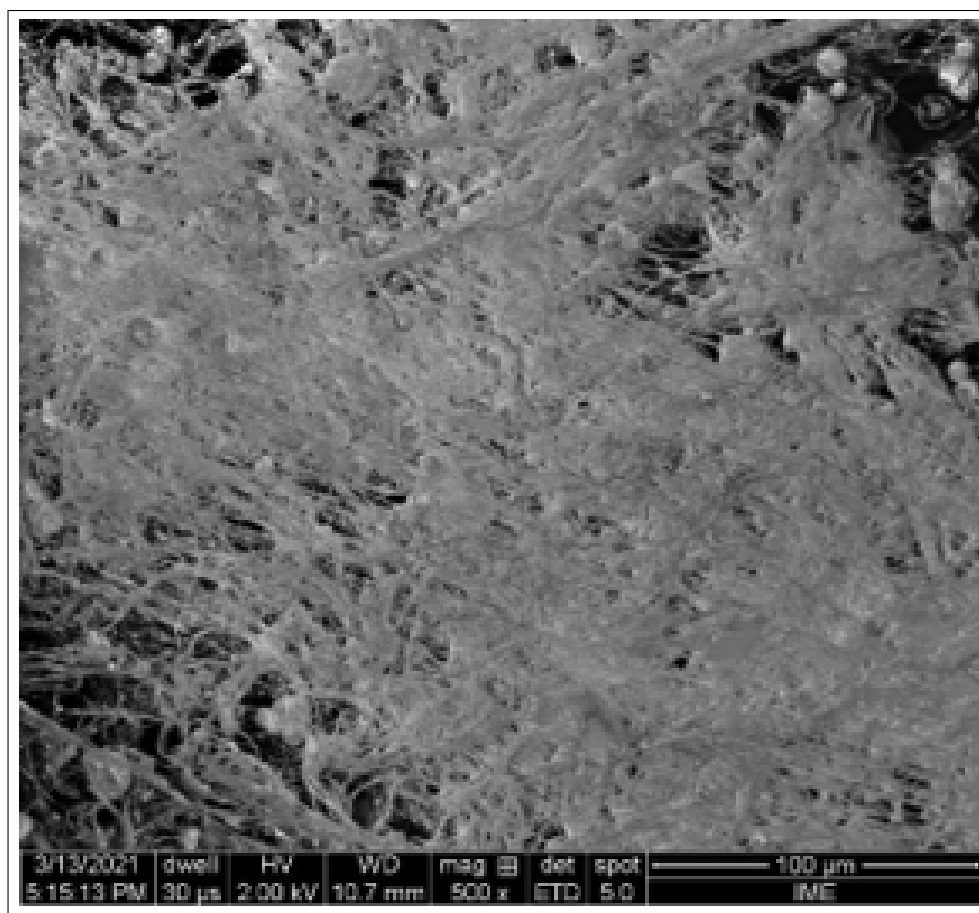


Figura 48 – Micrografia com 100 μ m do PCsb15%.

No PCsb15% é possível observar a formação de uma película/manta composta por nanofibras, indicando ser a concentração ideal para a produção de nanofibras. Nas figuras 49 e 50 com uma maior ampliação é observado como as nanofibras se aglomeram para criar a malha.

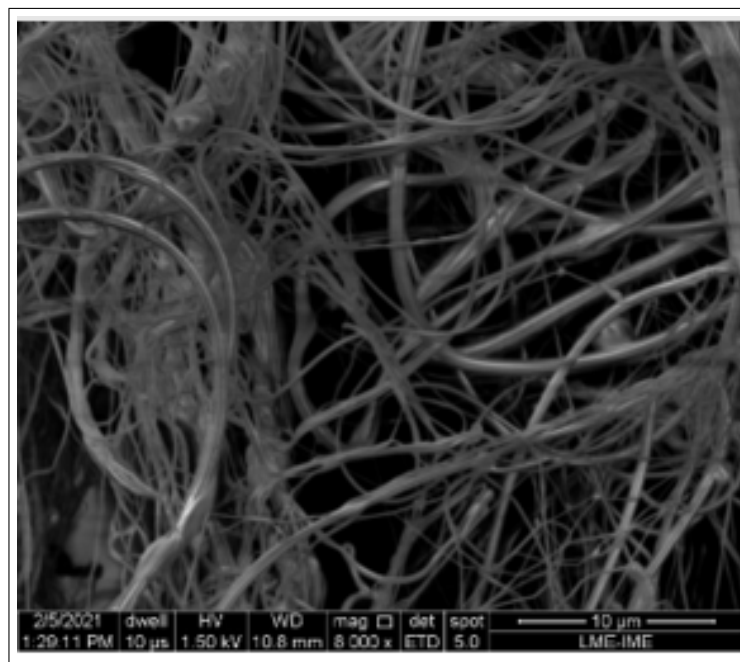


Figura 49 – Micrografia com 10 μ m do PCsb15%.

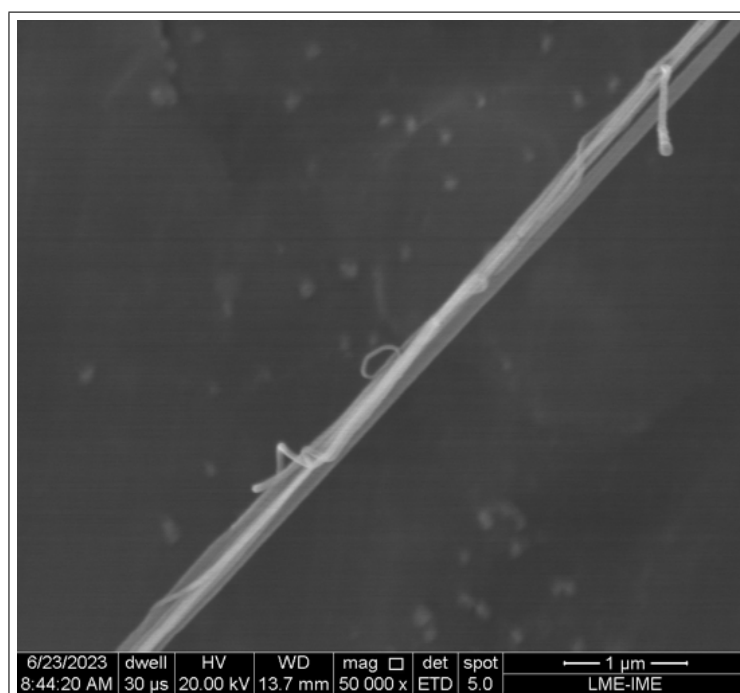


Figura 50 – Micrografia de uma nanofibra do PCsb15% com 1 μ m.

Como relatado no trabalho de Heinz (2021), as mantas produzidas a partir de nanofibras apresentam diâmetros e alinhamento aleatórios, sendo considerado uma manta nanoporosa. Na figura 51 foram analisados os diâmetros das nanofibras produzidas (48).

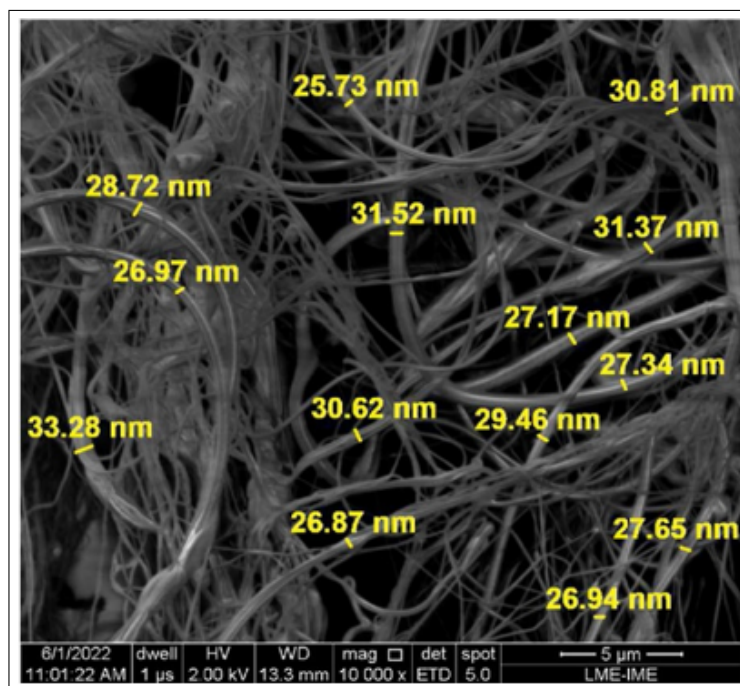


Figura 51 – Micrografia com $5\mu\text{m}$ do PCsb15%.

Ao todo foram medidos o diâmetro de 235 nanofibras para determinar o diâmetro médio e avaliação estatística. O histograma do diâmetro das nanofibras, figura 52, indica que há uma variação entre 23 e 34nm, com diâmetro médio de $27,86\text{nm} \pm 2,03\text{nm}$. A maior frequência de diâmetro foi encontrada entre 26 e 28nm.

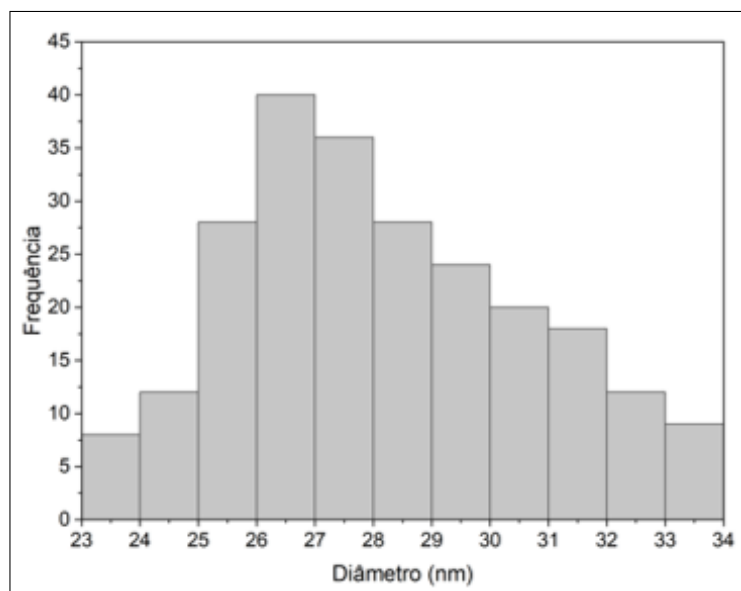


Figura 52 – Histograma dos diâmetros das nanofibras das amostras PCsb15%.

As análises dos resultados, indicaram que um dos fatores importantes na técnica de SBS está relacionado à concentração da solução percussiva, no caso a solução de PC. Pois, quanto maior a concentração, maior a viscosidade do material, o que permite a produção

de fibras contínuas com redução na formação de gotículas. Sendo assim, a concentração utilizada para produzir nanofibras de PC é a de 15% (60)(13).

4.2 Partículas de óxido de grafeno reduzido (rGO)

Para produzir os nanocompósitos inicialmente foram realizadas análises no pó de óxido de grafeno reduzido (rGO), a fim de verificar suas propriedades e caracterizações.

4.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) do rGO

Na figura 53 é apresentado o espectrograma do rGO.

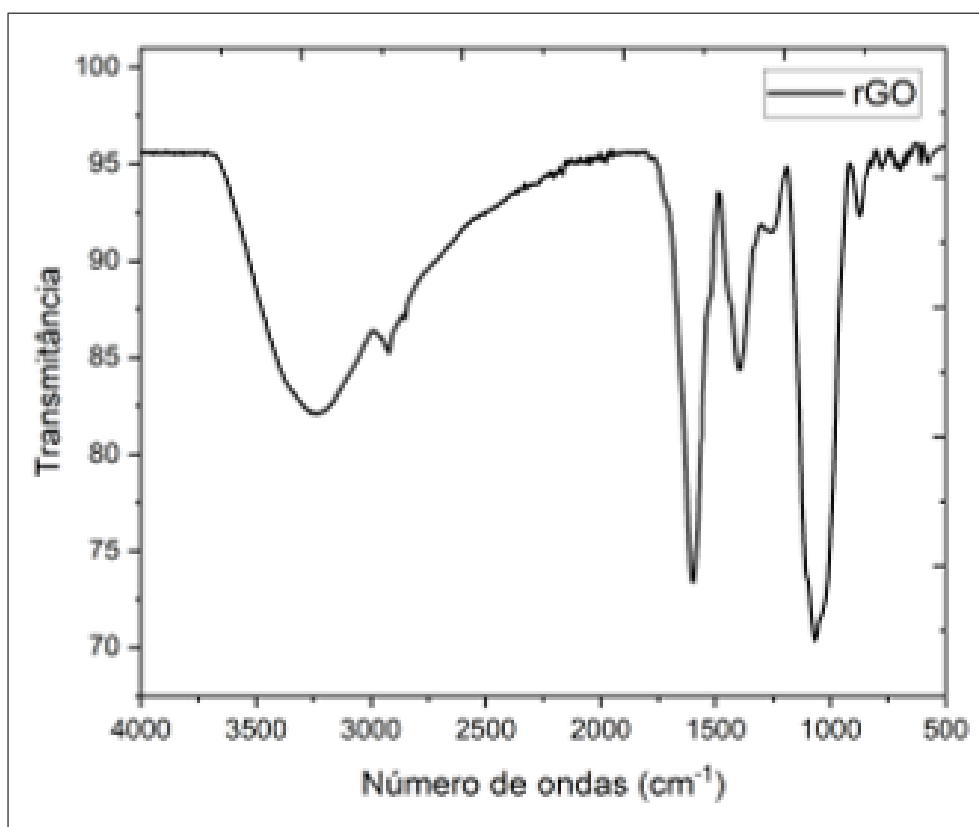


Figura 53 – Espectrograma do rGO.

Os resultados correspondentes aos picos característicos encontrados do rGO estão descritos na tabela 7 (35)(82)(83).

Tabela 7 – Picos característicos encontrados no rGO.

Picos das ondas encontradas (cm^{-1})	Grupo funcional
3246	Alongamento do grupo hidroxila O-H.
1618	Estiramento dos grupos ácidos carboxílicos e grupo de carbono hibridizado sp^2 .
1398	Vibração de deformação do grupo O-H e do grupo terciário C-OH.
1240	Vibrações do grupo C-O-C e deformação simétrica do anel aromático.
1065	Alongamento de vibrações de grupos alcóxi C-O.

Outros trabalhos que utilizaram o rGO também apresentaram valores similares aos picos encontrados, como no trabalho de Kumar (2021) que ao analisar o rGO encontrou picos característicos em 1621 e 1400cm^{-1} . Estes resultados mostram que o material apresenta características típicas do rGO, indicando que o óxido de grafeno utilizado sofreu redução.

4.2.2 Difração de raio X do rGO

A figura 54 corresponde ao difratograma do rGO.

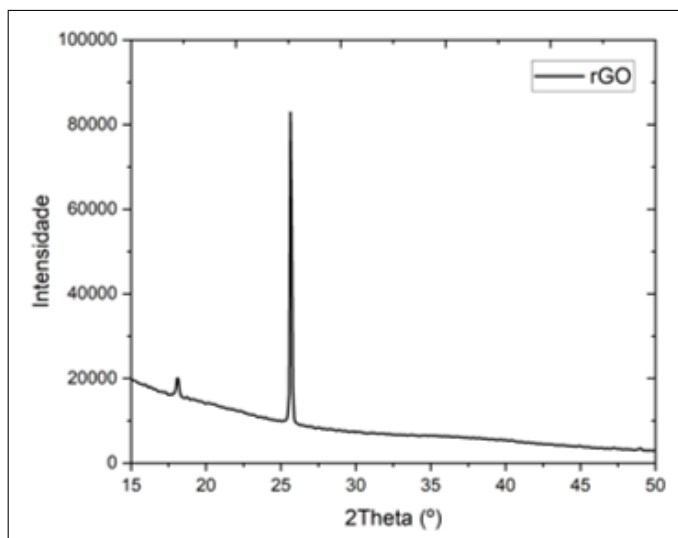


Figura 54 – Difratograma do rGO.

O aparecimento de pico de difração de pequena intensidade em torno de $2\Theta = 17^\circ$ indica a presença de óxido de grafeno parcialmente reduzido em pequena quantidade. O aparecimento do pico em $2\Theta = 25,6^\circ$ pode ser atribuído à revitalização da interação de Vanderwaal após a redução do óxido de grafeno, sendo um pico característico do rGO. Segundo Rana (2019), a amplitude deste pico indica a consequência da perda de ordem de longo alcance nas folhas de grafeno à medida que são empilhadas com poucas camadas (83)(84)(85).

4.2.3 Análise termogravimétrica do rGO

A figura 55 apresenta as curvas de TGA e DrTGA do rGO

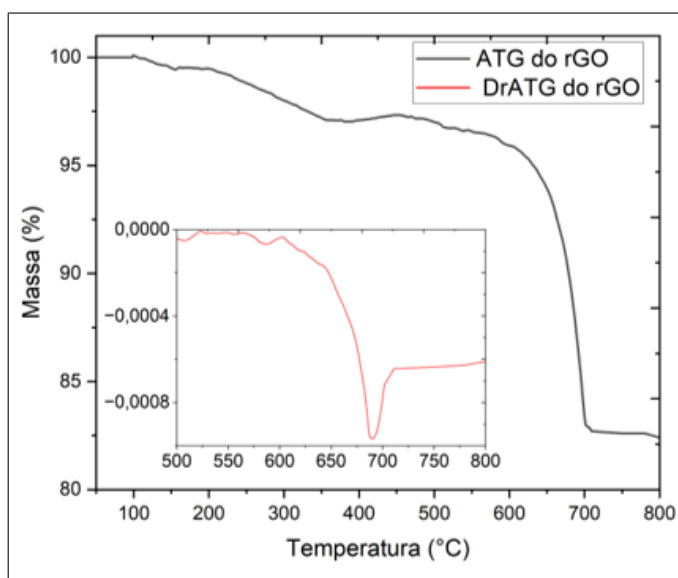


Figura 55 – Curvas de TGA e DrTGA do rGO.

A redução da massa em torno de 150°C pode ser atribuída à perda de água absorvida. Já a redução da massa na faixa entre 280 e 450°C sugere que ocorreu a remoção de grupos funcionais residuais, pois nesta faixa ocorre a oxidação do rGO. A T_{onset} encontrada do rGO foi de 688°C e segundo a literatura, a T_{onset} do rGO ocorre em temperaturas próximas a 600°C, já que, é quando ocorre a pirólise do Carbono. Em alguns estudos como o de Park (2013) e Danya (2023), foram encontradas as T_{onset} do rGO em 480 e 450°C, respectivamente (35)(86)(87)(88)(89).

4.2.4 Redução da partícula de rGO

No início, foram analisados os tamanhos das partículas do rGO sem qualquer processo de sonicação com o objetivo de determinar a média do tamanho, conforme mostrado na figura 56.

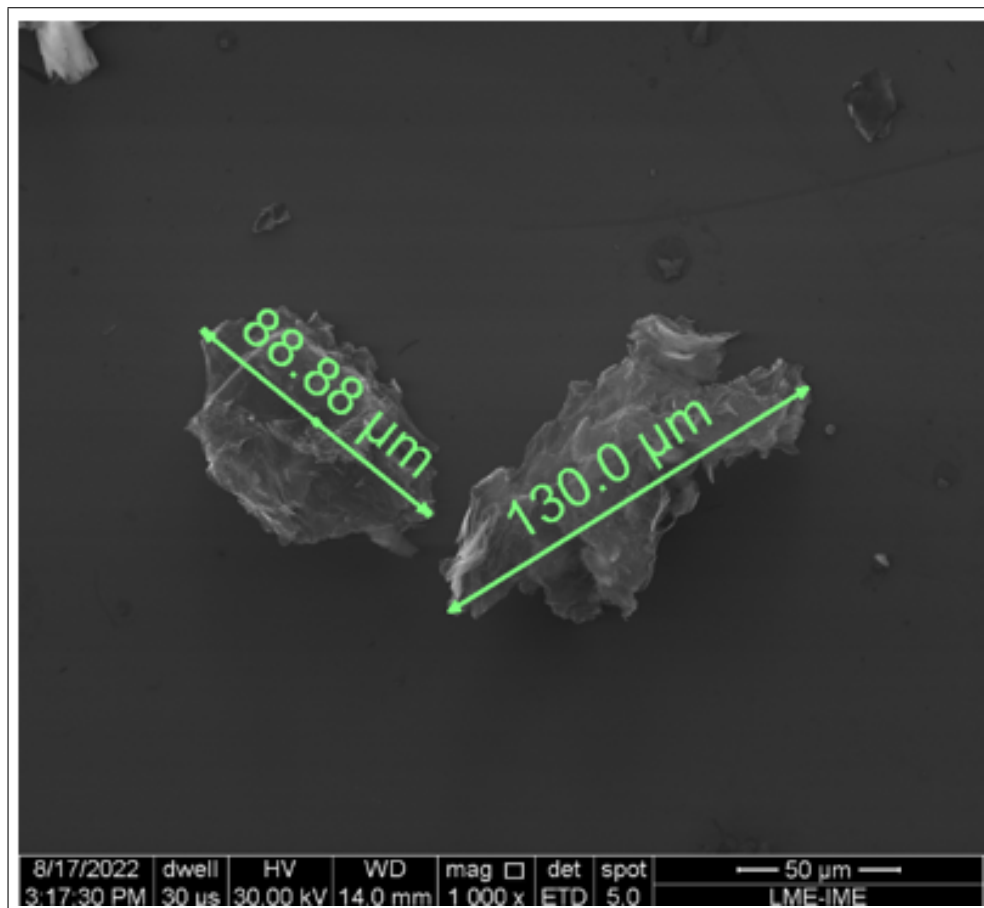


Figura 56 – Micrografia com 50µm do rGO.

Ao analisar o tamanho das partículas de rGO sem sonicação, nota-se uma desproporção entre elas, o que resulta em falta de uniformidade. Essa falta de uniformidade influencia negativamente na utilização do rGO, como por exemplo, quando utilizado como reforço em compósitos. Nesses casos, a falta de homogeneidade compromete a qualidade do produto. Utilizando a metodologia 3.2.2, foi realizada a redução das partículas de rGO, como identificado nas figuras 57, 58, 59 e 60.

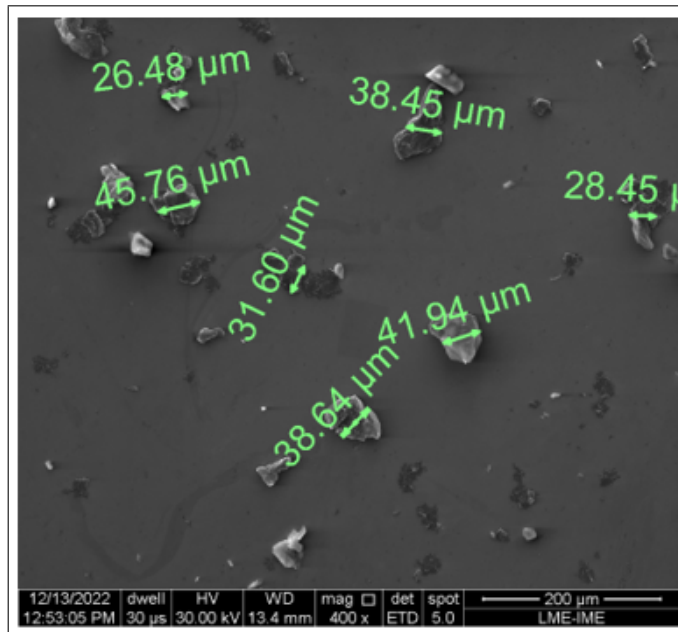


Figura 57 – Micrografia do rGO após 2 horas de sonicação com 200µm.

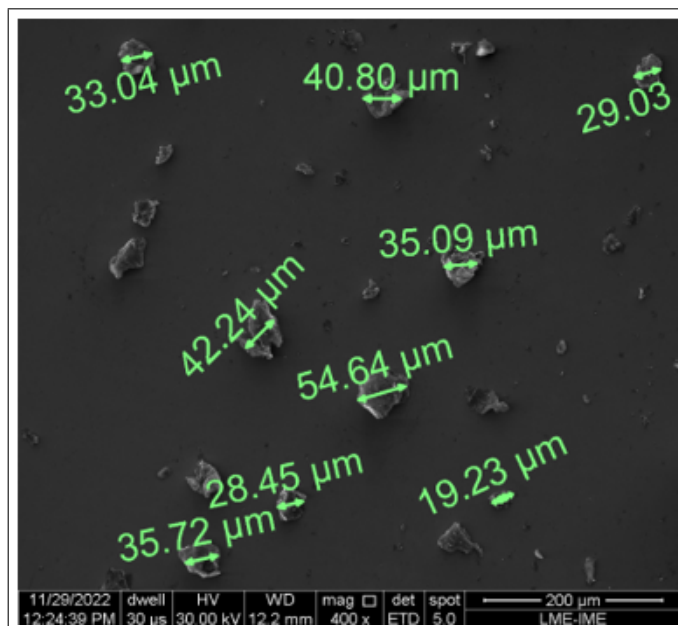


Figura 58 – Micrografia do rGO após 4 horas de sonicação com 200µm.

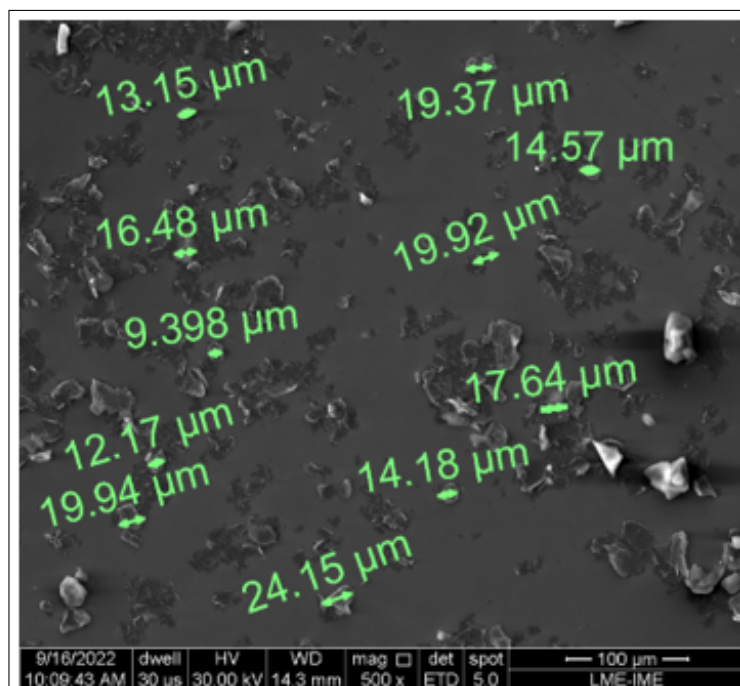


Figura 59 – Micrografia do rGO após 8 horas de sonicação com 100 μ m.

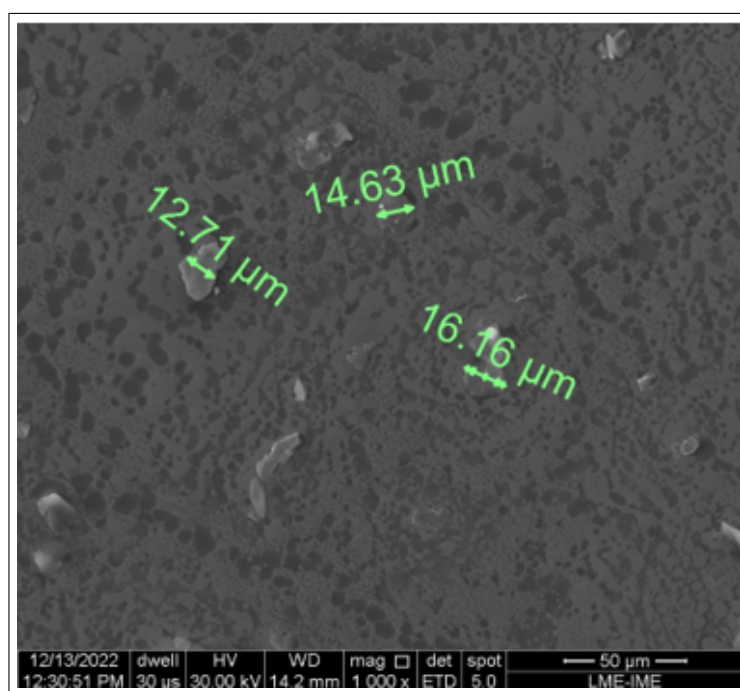


Figura 60 – Micrografia do rGO após 12 horas de sonicação com 100 μ m.

Na figura 61 são apresentadas as médias dos resultados dos tamanhos das partículas obtidos após o processo de sonicação.

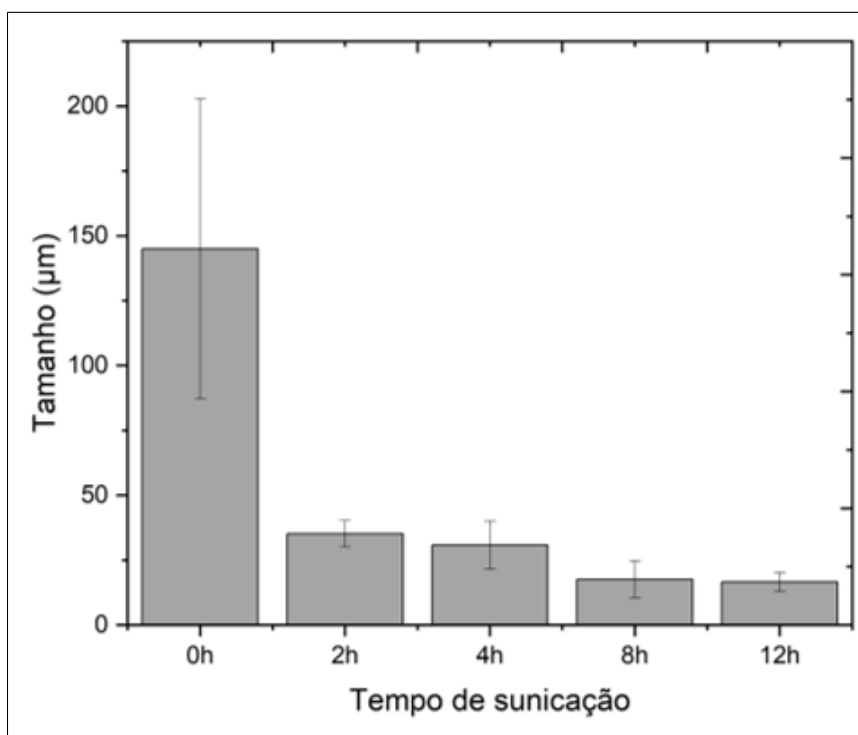


Figura 61 – Tamanho das partículas do rGO.

Após o processo de sonicação as partículas de rGO reduziram significativamente de tamanho, no qual após 12 horas ocorreu a maior redução. É possível observar também que houve uma diminuição na diferença entre os tamanhos das amostras, onde o desvio padrão diminuiu gradativamente, proporcionando uma maior padronização de tamanho. Na tabela 8 são descritos os percentuais de redução.

Tabela 8 – Percentual de redução do tamanho das partículas de rGO.

Tempo de sonicação (horas)	Redução (%)
2	75,77
4	78,75
8	87,85
12	89,29

Ao analisar os resultados obtidos após o processo de sonicação não há uma diferença significativa entre os tempos de 2 e 4 horas, porém quando comparado com 8 e 12 horas, há um aumento de mais de 13% de redução entre 2 e 12 horas. Esses resultados indicam que o tempo, portanto, é uma variável importante neste tipo de procedimento.

O tempo de 12 horas proporcionou uma redução de mais de 89%, figura 62, em comparação com o rGO não sonicado. Tal resultado contribuiu para uma melhor aplicação do rGO na produção dos nanocompósitos.

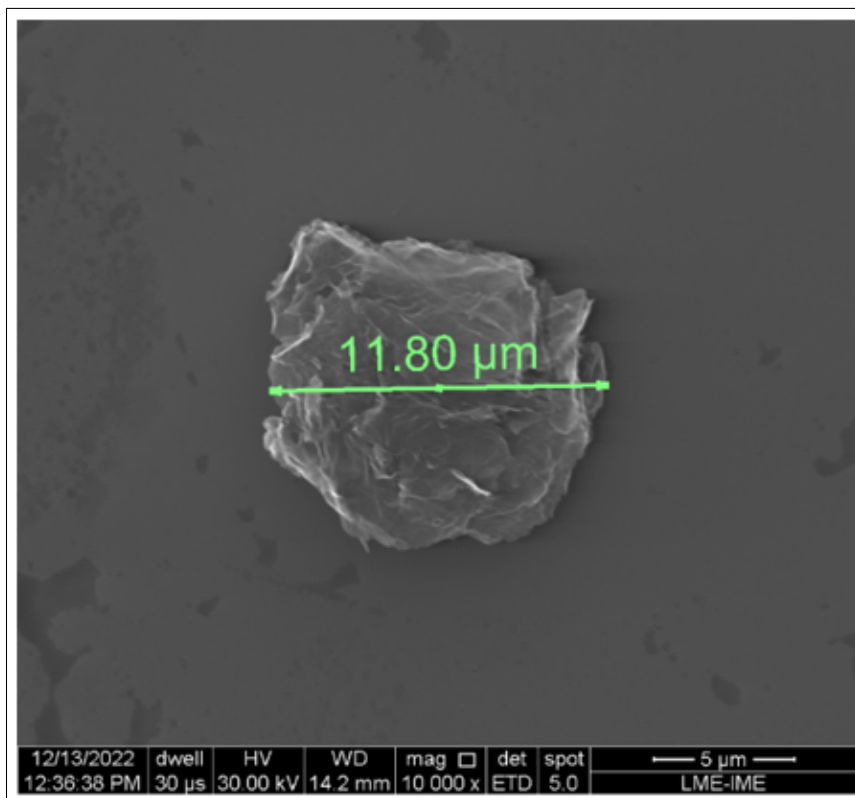


Figura 62 – Micrografia do rGO após 12h de sonicação com 5200μm.

A partir dos resultados obtidos para a produção dos nanocompósitos foram usadas as partículas de rGO sonicadas por 12 horas.

4.3 Produção dos nanocompósitos

Neste módulo serão abordados os resultados e discussões no desenvolvimento dos nanocompósitos de PC processado via SBS reforçado com rGO e a influência da irradiação UV. Para facilitar a leitura e compreensão, na tabela 9 são apresentadas as nomenclaturas das amostras.

Tabela 9 – Nomenclatura dos nanocompósitos produzidos.

Processamento	Nanocompósitos Sem irradiação UV	Irradiação por UV 48 horas	Irradiação por UV 96 horas
<i>Solution Blow-Spinning</i> (SBS)	PCsbs15%rGO	PCsbs15%rGO48UV	PCsbs15%rGO96UV

A nanofibra produzida, utilizada como referência no comparativo, continua com a nomenclatura de PCsbs15%.

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR) dos nanocompósitos

Na figura 63 estão apresentados os resultados, tratados pelo programa Origin, obtidos pela análise FTIR-ATR dos nanocompósitos antes e após a irradiação UV.

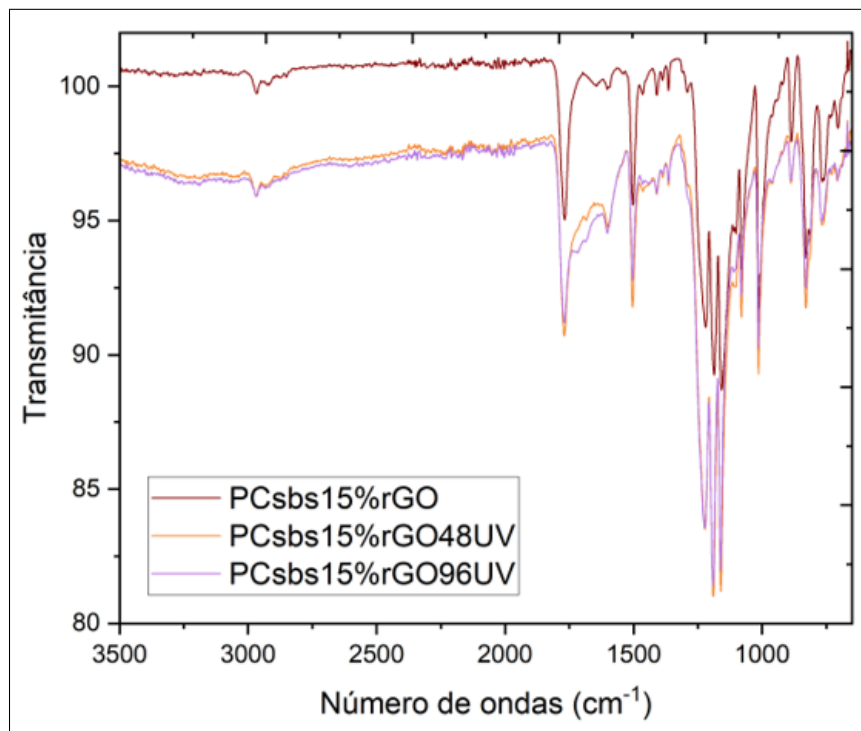


Figura 63 – Espectrograma dos nanocompósitos.

Assim como no espectrograma das nanofibras produzidas, há o surgimento do pico típico do Polycarbonato em 2966cm^{-1} e 1773cm^{-1} , devido a vibração de alongamento entre o Carbono e o Hidrogênio das moléculas de $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ e do alongamento da vibração de carbonato ($\text{C}=\text{O}$), respectivamente (79)(16).

Na figura 64 é destacado o surgimento do pico em torno de 1500cm^{-1} , assim como nas amostras PCsolubilizado15% e PCbs15%. Como descrito anteriormente, esse pico está relacionado a uma das principais degradações do PC referente ao alongamento do anel e vibração esquelética de compostos fenil, indicando que as amostras sofreram algum tipo de degradação (79)(16)(26).

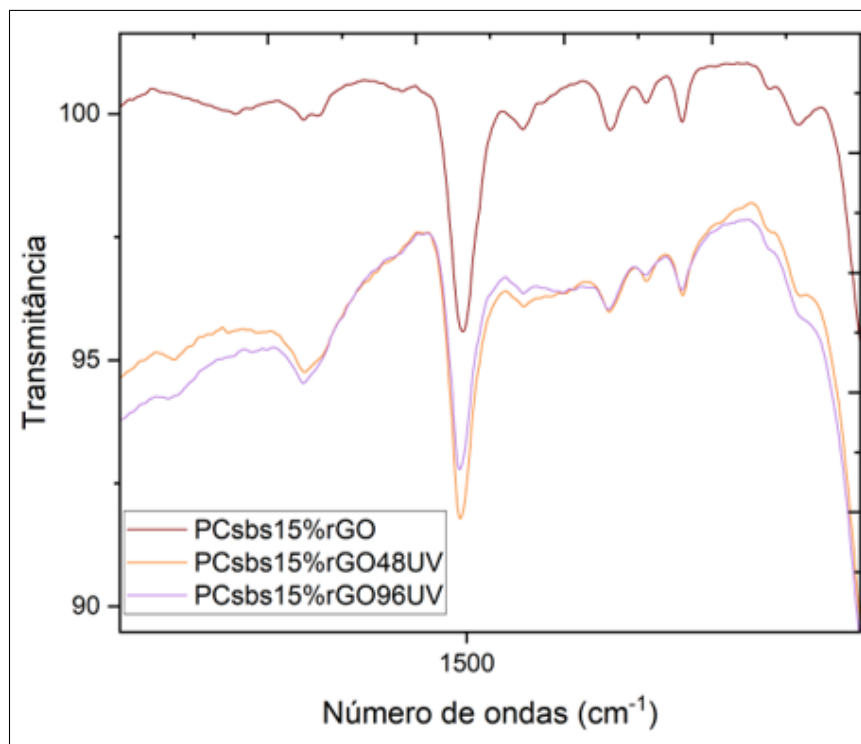


Figura 64 – Espectros de FTIR-ATR indicando a banda de absorvância próximas de 1500cm^{-1} dos nanocompósitos.

O Índice de Oxidação (IO) dos nanocompósitos está representado na tabela 10.

Tabela 10 – Intensidade dos picos de Transmitância e IO dos nanocompósitos.

Condição	1773 cm^{-1}	833 cm^{-1}	Índice de Oxidação (IO)
PCsbs15%rGO	93,2132	93,5698	0,996
PCsbs15%rGO48UV	90,6719	91,7478	0,988
PCsbs15%rGO96UV	91,1921	92,4984	0,985

A análise quantitativa indicou uma diminuição de IO após a irradiação UV, principalmente na amostra PCsbs15%rGO96UV devido ao maior tempo de exposição. Esse fato pode estar associado a quebra de cadeias ocasionadas pela irradiação, que de modo geral ocorre preferencialmente no grupo carbonila (16)(26).

A tabela 11 está relacionando a comparação do IO entre os nanocompósitos, PCreciclado e PCsbs15%.

Tabela 11 – valores de comparação dos IO do PCreciclado, da nanofibra de PCsbs15% e dos nanocompósitos.

Condição	Índice de Oxidação (IO)
PCreciclado	0,993
PCsbs15%	0,843
PCsbs15%rGO	0,996
PCsbs15%rGO48UV	0,988
PCsbs15%rGO96UV	0,985

É possível observar um aumento do IO no nanocompósito PCsbs15%rGO em relação ao PCreciclado e PCsbs15%, que pode estar associado a adição das nanopartículas de rGO que tendem a melhorar as propriedades da matriz.

Os nanocompósitos irradiados apresentaram uma diminuição sutil no IO em relação ao PCreciclado, e um aumento em relação ao PCsbs15%. Esses resultados indicam que de fato as partículas rGO modificam as propriedades físico-química da matriz. O rGO é amplamente utilizado como reforço em matrizes. Segundo Das (2023), o rGO tem assumido seu lugar como o material de reforço em diversas aplicações como em armazenamento de energia, suportes de catalisadores, blindagem e materiais de gerenciamento térmico (90).

4.3.2 Difração de raio X dos nanocompósitos

Na figura 65 é apresentado o difratograma dos nanocompósitos.

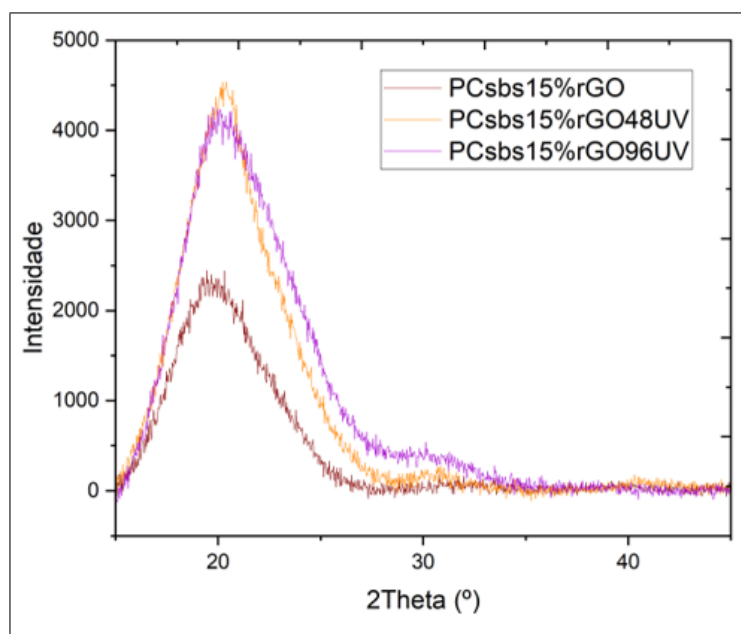


Figura 65 – Difratograma dos nanocompósitos.

A partir do difratograma gerado e utilizando a equação 3.2 foi calculado o índice de cristalinidade (X_c) apresentado na tabela 12 (74).

Tabela 12 – Índice de cristalinidade dos nanocompósitos

Condição	Área cristalina	Área amorfa	Xc(%)
PCsbs15%rGO	7431,09	7781,03	48,85
PCsbs15%rGO48UV	11997,97	15730,22	43,27
PCsbs15%rGO96UV	14176,45	18946,83	42,80

Os resultados obtidos indicam um aumento na cristalinidade dos nanocompósitos em relação ao PCreciclado (36,73%). Esse resultado pode estar associado ao estiramento nas cadeias poliméricas pelo SBS, que pode proporcionar uma orientação nas cadeias fazendo com que o material apresente cristalinidade.

Após a irradiação ocorreu uma diminuição do Xc nos nanocompósitos que pode estar associado a cisão que ocorre nas cadeias poliméricas ocasionadas pela irradiação. Segundo Zhu (2023), pelo fato de a irradiação ser por feixe de elétrons, possui alto poder de penetração o que induz reações de radicais nos polímeros (38).

4.3.3 Análise termogravimétrica dos nanocompósitos

Os resultados da análise termogravimétrica estão apresentados na figura 66.

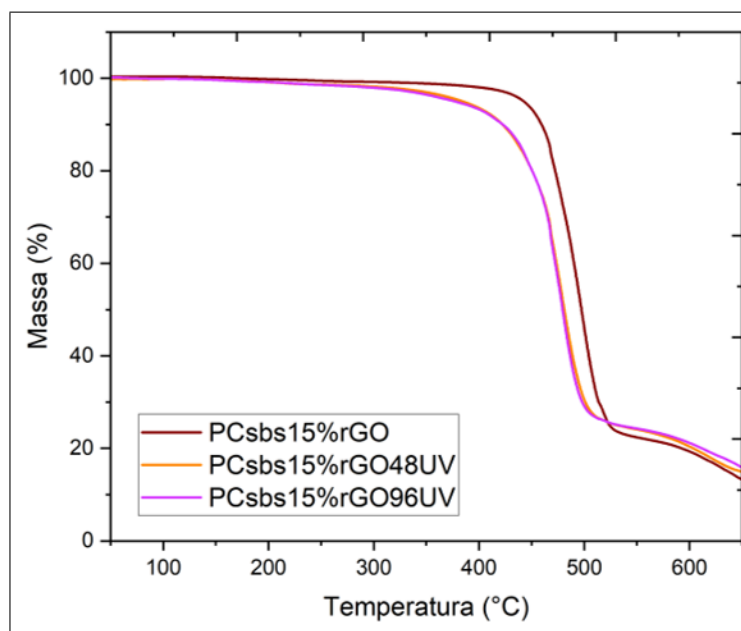


Figura 66 – Curvas de TGA dos nanocompósitos.

É possível observar um decréscimo nas curvas dos nanocompósitos após a irradiação, esse fato pode estar relacionado a degradação causada pela irradiação. Nas figuras 67, 68 e 69 são apresentadas separadamente as curvas de TGA e DrTGA de cada amostra.

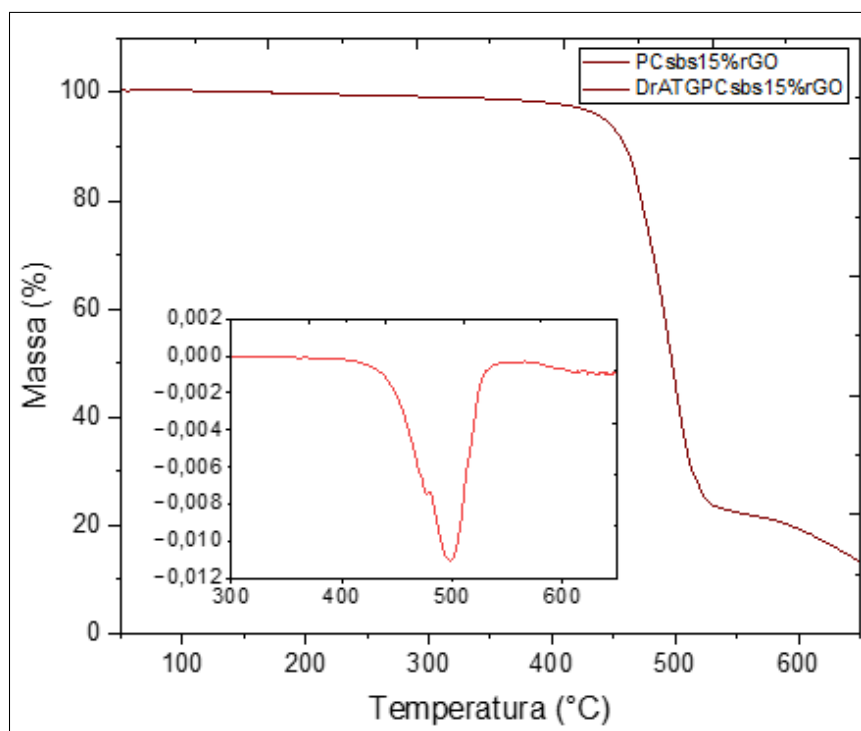


Figura 67 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb15%rGO.

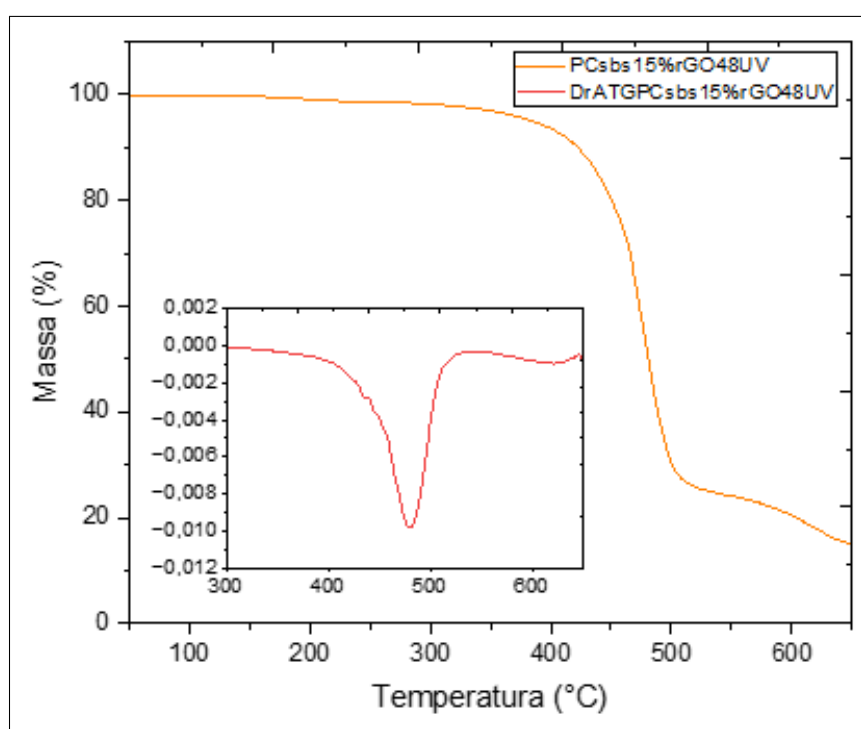


Figura 68 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb15%rGO48UV.

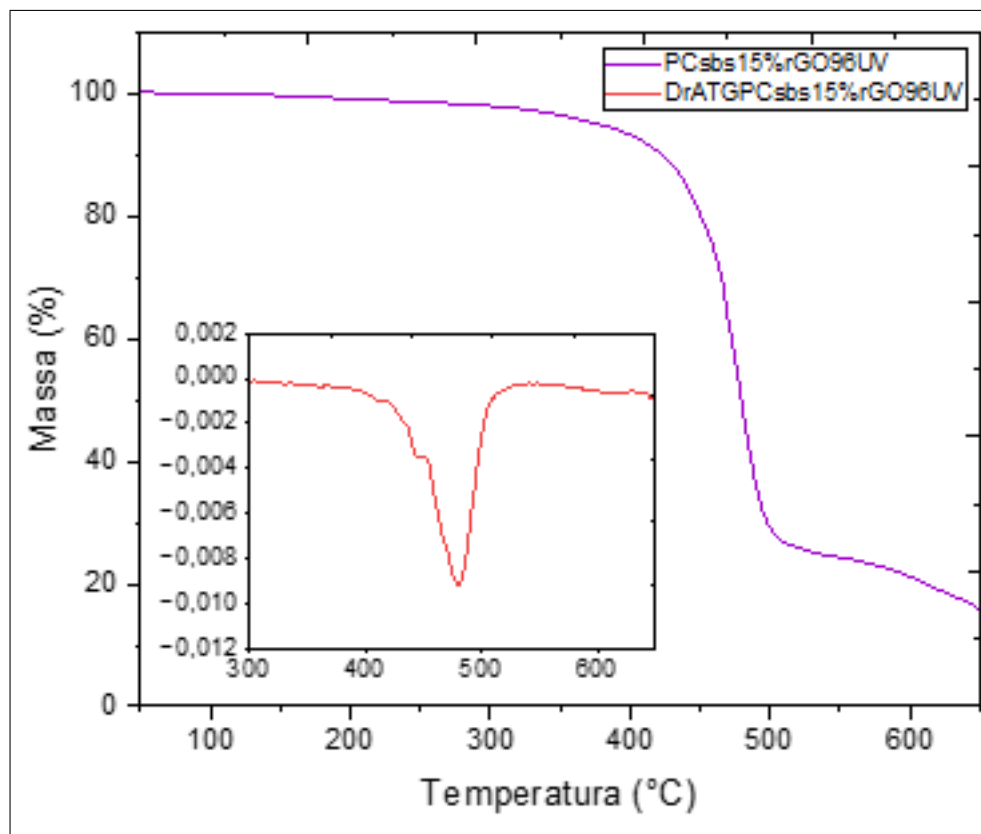


Figura 69 – Curvas de TGA e DrTGA do PCsb15%rGO96UV.

Na tabela 13 é apresentada a temperatura do início da degradação (T_{onset}) de cada nanocompósito.

Tabela 13 – Valor da T_{onset} para cada nanocompósito

Condição	$T_{\text{onset}}(^{\circ}\text{C})$
PCsb15%rGO	497,49
PCsb15%rGO48UV	479,87
PCsb15%rGO96UV	477,27

Ao comparar as T_{onset} dos nanocompósitos com os resultados dos PCreciclado e PCsb15%, observa-se que a amostra PCsb15%rGO possui uma maior T_{onset} do que a amostra PCsb15% que apresentou 484,45°C. Esse resultado indica que a incorporação das partículas de rGO aumentaram a resistência térmica do material. Segundo Gebregziabher (2019), além das propriedades elétricas o rGO confere boa resistência térmica ao ser incorporado em matrizes poliméricas, fato verificado no PCsb15%rGO (91).

Apesar da incorporação das partículas de rGO as amostras irradiadas apresentaram uma diminuição na T_{onset} . Esse resultado, sugere novamente a degradação na matriz polimérica causada pela irradiação, uma vez que a irradiação causa a cisão das cadeias poliméricas e reduz a estabilidade térmica do polímero.

4.3.4 Aspectos visuais dos nanocompósitos

Os nanocompósitos produzidos apresentaram aspectos visuais diferentes da amostra PCsb15%. As amostras PCsb15%rGO apresentaram coloração escurecida, devido a adição do rGO, como mostrado na figura 70.

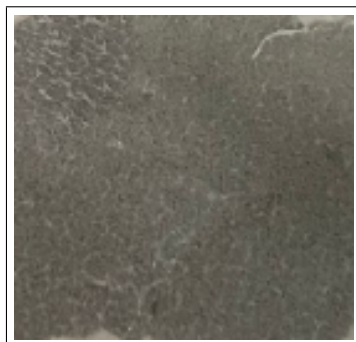


Figura 70 – Aspecto visual da amostra PCsb15%rGO.

As amostras PCsb15%rGO48UV e PCsb15%rGO96UV apresentaram uma coloração amarelada, figura 71 e 72, respectivamente. Essa mudança sugere que ocorreu degradação nos grupos cromóforos, que devido a cisão tendem a originar grupos voláteis, como o gás Hidrogênio e o Dióxido de Carbono, ocasionando a auto oxidação (67).



Figura 71 – Aspecto visual da amostra PCsb15%rGO48UV.

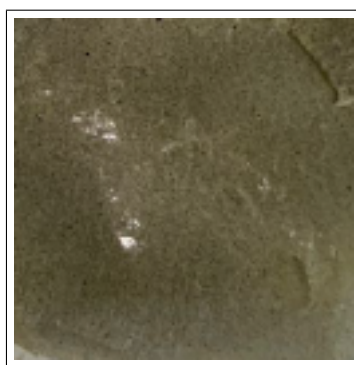


Figura 72 – Aspecto visual da amostra PCsb15%rGO96UV.

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos nanocompósitos

Nas figuras 73 e 74 é possível observar as partículas de rGO dispersas em volta das nanofibras.

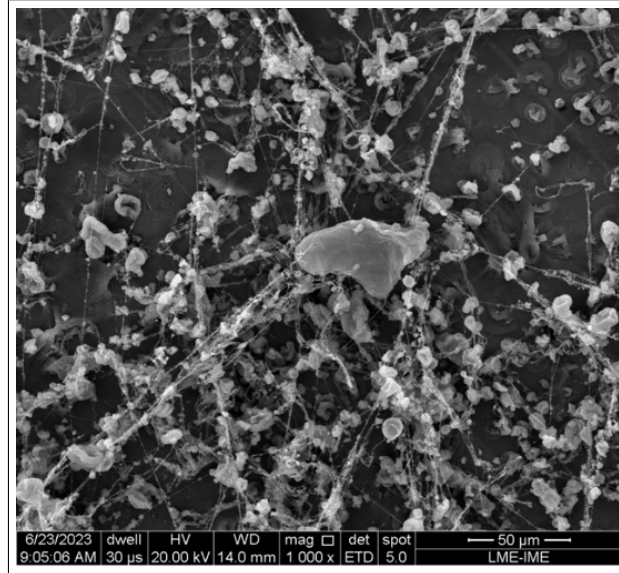


Figura 73 – Micrografia da amostra PCsbs15rGO com 50 μ m.

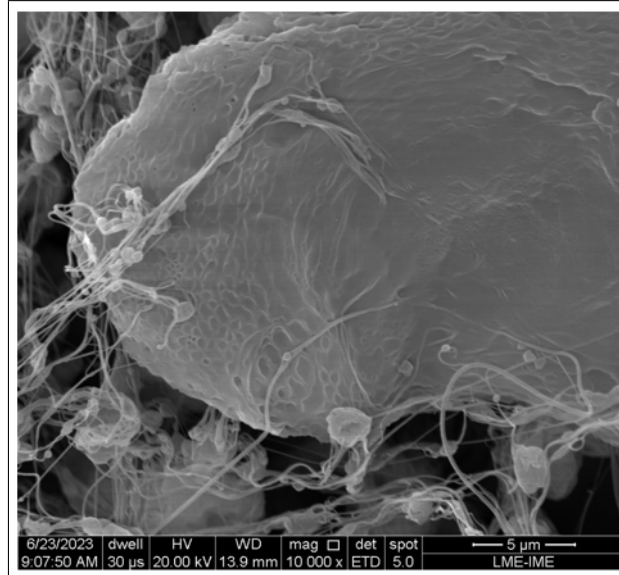


Figura 74 – Micrografia da amostra PCsbs15rGO com 5 μ m.

Na figura 74, com uma maior ampliação, é observado que as nanofibras envolveram a superfície das partículas de rGO. A forma como as nanofibras encapsularam as partículas de rGO sugerem que houve uma boa interação superficial.

A interação entre matriz e reforço é um fator importante para as melhorias das propriedades em um compósito, já que, essa interação influencia na propagação da energia

entre matriz e reforço. Segundo Diler (2012), a falta de interação superficial entre matriz e reforço pode afetar negativamente as propriedades físico-químicas (92).

Nas amostras PCsb15%rGO48UV e PCsb15%rGO96UV, assim como PCsb15%rGO, é observado que as nanofibras envolveram as partículas de rGO, como mostrado na figura 75.

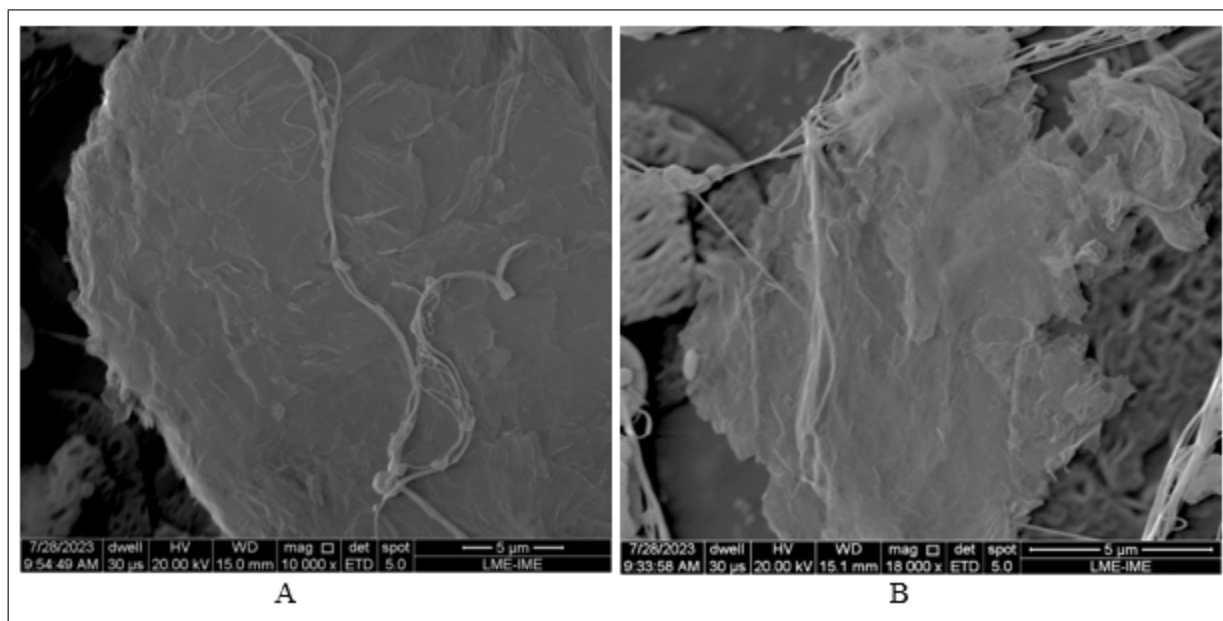


Figura 75 – Micrografia das amostras (A) PCsb15%rGO48UV e (B) PCsb15%rGO96UV com 5 μm.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo pôde desenvolver parâmetros para produzir nanofibras e nanocompósitos de Policarbonato reciclado e rGO pelo processamento via SBS.

Para a produção das nanofibras foi observado que a concentração de Policarbonato influencia diretamente na formação das nanofibras, sendo um parâmetro de extrema importância.

Os resultados observados pelo MEV indicaram que a concentração de 5% e 10% de PCreciclado não são ideais, pois produz apenas gotículas micrométricas e poucas nanofibras juntamente com gotículas indesejáveis, respectivamente. A concentração ideal foi de 15% de PCreciclado pois, produziu nanofibras homogêneas e sem a formação de gotículas e apresentaram diâmetro médio de $27,86\text{nm} \pm 2,03$.

Para reduzir o tamanho das partículas de rGO o uso do sonicador mostrou-se uma forma eficaz, pois após 12 horas de sonicação as partículas de rGO reduziram mais de 89% de tamanho em comparação com o tamanho original.

Nos resultados de EITF-RTA a amostra PC_{sbs15%}rGO teve um aumento no IO em comparação com as demais. Esse resultado indica que o rGO tende a melhorar as propriedades do PCreciclado. Já os nanocompósitos irradiados apresentaram uma redução no IO, devido a cisão nas cadeias ocasionadas pela degradação UV.

O DRX indicou que o processamento SBS aumenta a cristalinidade do PCreciclado, podendo estar associado ao estiramento das cadeias poliméricas que ocorre durante o processamento, conseqüentemente produzindo uma orientação nas cadeias, sendo maior no PC_{sbs15%}rGO.

As análises termogravimétricas indicaram que houve uma redução no valor da temperatura inicial de decomposição térmica das amostras que foram processadas por SBS em comparação ao PCreciclado. Entretanto, foi observado que na amostra PC_{sbs15%}rGO ocorreu um aumento na propriedade térmica em comparação ao PC_{sbs15%}, devido a adição do rGO.

Em relação aos aspectos visuais o PC_{sbs15%} apresentou-se como um filme branco e resistente. Os nanocompósitos devido a adição do rGO formaram um filme com tonalidade escura e após as irradiações apresentaram tonalidade amarelada, devido as cisões nas cadeias poliméricas do policarbonato.

As micrografias dos nanocompósitos mostram que as nanofibras envolveram a superfície das partículas de rGO, indicando que houve uma boa interação superficial entre as nanofibras e o rGO, já que, encapsularam as partículas de rGO.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, foi possível estabelecer parâmetros de processamento através da técnica de SBS para a produção de nanofibras e nanocompósitos utilizando PC reciclado com rGO. Notavelmente, observou-se que a irradiação por UV resulta em um aumento na degradação dos nanocompósitos, evidenciando a influência desse fator no processo.

7 SUGESTÕES FUTURAS

- Aumentar a concentração da solução polimérica percussiva, a fim de, obter nanofibras com melhores propriedades físico-químicas.
- Utilizar uma maior concentração de rGO, como de 2%, para verificar a influência do reforço na matriz.
- Alterar alguns parâmetros como solução polimérica percussiva, concentração de rGO e agulha interna do equipamento, para produzir nanocompósitos condutores.

REFERÊNCIAS

- 1 HAUNG, Y. Robust thermoplastic polyurethane elastomers prepared from recycling polycarbonate. *Polymer*, v. 212, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123296>>.
- 2 JANKOWSKI, P. Stable hydrophilic surface of polycarbonate. *Sensors and Actuators B*, v. 226, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.11.100>>.
- 3 YUM, S. Synthesis and characterization of isosorbide based polycarbonates. *Polymer*, v. 179, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121685>>.
- 4 ZHU, D. Sproduction and characterization of recycled polycarbonate based composite material containing recycled glass fibers. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.050>>.
- 5 LI, F. “soft-rigid” synergistic reinforcement of phbv composites with functionalized cellulose nanocrystals and amorphous recycled polycarbonate. *Composites Part B: Engineering*, v. 206, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108542>>.
- 6 COSTA, U. Effect of graphene oxide coating on natural fiber composite for multi-layered ballistic armor. *Polymers*, v. 11, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/polym11081356>>.
- 7 REINA, G. Promises, facts and challenges for graphene in biomedical applications. *Chem. Soc. Rev*, v. 46, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7CS00363C>>.
- 8 BALANDIN, A. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, v. 8, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl0731872>>.
- 9 LEE, J. Dynamic mechanical behavior of multilayer graphene via supersonic projectile penetration. *Polymer Degradation and Stability*, v. 346, 2014. Disponível em: <[DOI: 10.1126/science.1258544](https://doi.org/10.1126/science.1258544)>.
- 10 CARACTERIZAÇÃO físico-química da fibra de poliaramida irradiada por radiação ultravioleta e gama. São Paulo, SP: ABM, 2019.
- 11 ALTURKI, A. Rationally design of electrospun polysaccharides polymeric nanofiber webs by various tools for biomedical applications: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 184, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.021>>.
- 12 KAMARUDIN, S. Investigation on size and conductivity of polyaniline nanofiber synthesised by surfactant-free polymerization. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 14, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.057>>.
- 13 DADOL, G. Solution blow spinning (sbs) and sbs-spun nanofibers: Materials, methods, and applications. *Materials Today Communications*, volume = 25, url = <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101656>, year = 2020.

- 14 SONG, X. Methanolysis of polycarbonate into valuable product bisphenol a using choline chloride-based deep eutectic solvents as highly active catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v. 338, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124324>>.
- 15 ZHANG, J. Durable fluorinated-sio2/epoxy superhydrophobic coatings on polycarbonate with strong interfacial adhesion enhanced by solvent-induced crystalization. *Progress in Organic Coatings*, v. 150, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106002>>.
- 16 EFEITO da radiação gama e do teor de oxido de zinco nanométrico nas propriedades do policarbonato reciclado. Natal - RN: CBPOL, 2015. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/48/037/48037571.pdf>.
- 17 COMPORTAMENTO de fadiga do poliestireno degradado por radiação ultravioleta. São Paulo, SP: ABM, 2019.
- 18 WANG, Z. China's coastal seawater environment caused by urbanization based on the seawater environmental kuznets curve. *Ocean Coastal Management*, v. 213, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2021.105893>>.
- 19 ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4. ed. New Jersey: John Wiley Sons, Inc, 2004. 832 p.
- 20 AKCELRUD, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. 1. ed. São Paulo: Manole Ltda, 2007.
- 21 CANEVAROLO, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1. ed. São Paulo: Artiliber, 2004. 274 p.
- 22 CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Paulo: Artiliber, 2006. 282 p.
- 23 MANO, E.; MENDES, L. *Introdução a polímeros*. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher LTDA, 2004. 208 p.
- 24 MANO, E.; MENDES, L. *Identificação de plásticos, borrachas e fibras*. 1. ed. São Paulo: Edgar Blucher LTDA, 2000. 240 p.
- 25 PAOLI, M.-A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. 4. ed. Rio de Janeiro: Artiliber, 2009. 286 p.
- 26 OLIVEIRA, L. *Membranas Poliméricas Híbridas policarbonato/grafeno: correlação estrutural e propriedades de transporte*. 178 p. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.
- 27 MIRZAEI, S. Enhanced degradation of bisphenol a from high saline polycarbonate plant wastewater using wet air oxidation. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 120, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.09.021>>.
- 28 INFLUÊNCIA da concentração dos iniciadores na massa molar de um polifenilfosfonato. Natal, RN: CBECiMat, 2016.
- 29 PAULUHN, J. Phosgene inhalation toxicity: Update on mechanisms and mechanism-based treatment strategies. *Toxicology*, v. 450, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tox.2021.152682>>.

- 30 ZOUL, D. Study of chemical processes in irradiated polycarbonate in the context of its applicability for integrating dosimetry of high doses. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 177, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109203>>.
- 31 DUMONT, J. Polycarbonates. *Techniques de l'ingénieur*, v. 3, 2007.
- 32 ASHBY, M. *Materials and Design - The art and Science of material selection in product*. 1. ed. Toronto: Ed Elsevier, 2010.
- 33 LIU, M. Degradation of waste polycarbonate via hydrolytic strategy to recover monomer (bisphenol a) catalyzed by dbu-based ionic liquids under metal- and solvent-free conditions. *Polymer Degradation and Stability*, v. 157, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.09.018>>.
- 34 ZHU, S. Research trend of nanoscience and nanotechnology – a bibliometric analysis of nano today. *Nano Today*, v. 39, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101233>>.
- 35 KUMAR, R. Novel insights into adsorption of heavy metal ions using magnetic graphene composites. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106212>>.
- 36 ZHONG, I. Trends analysis of graphene research and development. *Journal of Data and Information Science*, v. 3, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.2478/jdis-2018-0005>>.
- 37 PASCHOALINO, M. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, v. 33, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000200033>>.
- 38 ZHU, X. Current advances of polyurethane/graphene composites and its prospects in synthetic leather: A review. *European Polymer Journal*, v. 161, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110837>>.
- 39 LOURO, H. Nanomateriais manufaturados: novos desafios para a saúde pública. *JRevista Portuguesa de Saúde Pública*, v. 31, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rpsp.2012.12.004>>.
- 40 ZARBIN, A. Química de (nano)materiais. *Química Nova*, v. 30, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000600016>>.
- 41 HUSSAIN. *Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 2020. 1098 p.
- 42 NUMAN. *Contemporary Nanomaterials in Material Engineering Applications*. 1. ed. [S.l.]: Springer, 2020. 351 p.
- 43 MERCANTE, L. Nanofibras eletrofiadas e suas aplicações: avanços na última década. *Química Nova*, v. 44, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170721>>.
- 44 SARKER, F. High-performance graphene-based natural fiber composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 10, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.8b13018>>.

- 45 KALOSAKAS, G. In plane force fields and elastic properties of graphene. *Journal of Applied Physics*, v. 113, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4798384>>.
- 46 GALANDE, C. Science and engineering of graphene oxide. *Particle Particle Systems Characterization*, v. 31, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ppsc.201300232>>.
- 47 HU, K. Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*, v. 39, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001>>.
- 48 HEINZ, M. Influence of nanofiber coating thickness and drop volume on spreading, imbibition, and evaporation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 631, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127450>>.
- 49 KURIAN. Recent progress in the chemical reduction of graphene oxide by green reductants—a mini review. *Carbon Trends.*, v. 5, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100120>>.
- 50 TYUNINA. Ultrasonic exfoliation of graphene in water: a key parameter study. *Carbon.*, v. 168, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.029>>.
- 51 MORTON. An eco-friendly solution for liquid phase exfoliation of graphite under optimised ultrasonication conditions. *Carbon.*, v. 204, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.12.070>>.
- 52 AWANG, N. A review on advancement and future perspective of 3d hierarchical porous aerogels based on electrospun polymer nanofibers for electrochemical energy storage application. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105437>>.
- 53 SINGH, G. Additive manufacturing of 17–4 ph steel using metal injection molding feedstock: Analysis of 3d extrusion printing, debinding and sintering. *Additive Manufacturing*, v. 47, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102287>>.
- 54 KAZMER, D. Injection printing: additive molding via shell material extrusion and filling. *Additive Manufacturing*, v. 36, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101469>>.
- 55 ABEYKOON, C. Energy efficiency in extrusion-related polymer processing: A review of state of the art and potential efficiency improvements. *Reviews*, v. 147, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111219>>.
- 56 ESTUDO da solubilidade do poliestireno (OS) e da Policaprolactona (PCL0 em diferentes solventes. Natal, RN: CBECiMat, 2016.
- 57 SOLUBILIDADE de polímeros: uma revisão prática dos parâmetros termodinâmicos. Recife: JEPEX, 2013.
- 58 ESTUDO físico-químico de poli(butadieno-co-undeceno) por viscosimetria. Foz do Iguaçu: CBPOL, 2009. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbp0l/2009/PDF/531.pdf>>.

- 59 ZHANG, T. Solution blow spinning of polylactic acid to prepare fibrous oil adsorbents through morphology optimization with response surface methodology. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-019-01617-6>>.
- 60 VASIREDDI, R. Solution blow spinning of polymer/nanocomposite micro-/nanofibers with tunable diameters and morphologies using a gas dynamic virtual nozzle. *Scientific Reports*, v. 7, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-019-50477-6>>.
- 61 NICOLAU. Influence of solution concentration on recycled polycarbonate nanofibers produced by solution blow-spinning process: a short communication. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 21, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.09.129>>.
- 62 ARTHAM, T. Fouling and degradation of polycarbonate in seawater: Field and lab studies. *Polym Environ*, v. 17, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10924-009-0135-x>>.
- 63 CORREA-PUERTA, J. Comparing the effects of ultraviolet radiation on four different encapsulants for photovoltaic applications in the atacama desert. *Solar Energy*, v. 228, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.10.003>>.
- 64 POLINARSK, M. Ultraviolet radiation as an antimicrobial treatment in brazilian diesel oil: Effect of biodiesel, sulfur, and water contents. *Fuel*, v. 308, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122076>>.
- 65 DELORME, M. Ultraviolet radiation: An interesting technology to preserve quality and safety of milk and dairy foods. *Trends in Food Science Technology*, v. 102, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.06.001>>.
- 66 LIU, Y. Effect of temperature and ultraviolet radiation on corrosion behavior of carbon steel in high humidity tropical marine atmosphere. *Materials Chemistry and Physics*, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124962>>.
- 67 A Influência da Radiação Ultravioleta (UV) nas propriedades mecânicas do Polimetilmetacrilato (PMMA).
- 68 MARTIN, G. Uv-c radiation effect on nuclear tracks of different ions in polycarbonate. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 173, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108936>>.
- 69 GALINDO, F. Arene chemistry: Reaction mechanism and methods for aromatic compounds. *Polymer Degradation and Stability*, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781118754887.ch31>>.
- 70 TAKAHASHI, A. Refractive index modulation by photo-fries rearrangement of main chain-type aromatic polyurethanes. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, v. 32, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.2494/photopolymer.32.243>>.
- 71 AVALIAÇÃO das propriedades de policarbonato com aditivos anti-ultravioletas submetidos a envelhecimento acelerado. Foz do Iguaçu: CBPOL, 2009. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/1266.pdf>>.

- 72 HAREESH, K. Changes in the properties of lexan polycarbonate by uv irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 295, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.10.011>>.
- 73 MIRANDA, C. Efeito dos tratamentos superficiais nas propriedades do bagaço da fibra de piaçava *attalea funifera martius*. *Química Nova*, v. 38, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000200161>.
- 74 FERREIRA, F. Preparation and characterization of benzylated sisal fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 89, 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.12409>>.
- 75 DURÁN, N. Tecnologia de nanocristais em fármacos. *Química Nova*, v. 33, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100028>>.
- 76 MACHADO, F. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. *Polímeros*, v. 17, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0104-14282007000200016>>.
- 77 MARTIN, C. Solubilidade das substâncias orgânicas. *Química Nova*, v. 36, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000800026>>.
- 78 SCHMIELE, M. Determinação da concentração de diferentes sistemas de solventes na solubilização de proteínas de análogo de carne. *Tecnologia de Alimentos Ciência Rural*, v. 45, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/0103-8478cr20131630>>.
- 79 FENG, J. Using tga/ftir tga/ms and cone calorimetry to understand thermal degradation and flame retardancy mechanism of polycarbonate filled with solid bisphenol a bis (diphenyl phosphate) and montmorillonite. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.011>>.
- 80 JANG, B. A tga/ftir and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol a polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.05.009>>.
- 81 ESTUDO de Membranas Poliméricas de PVDF/TiO₂ com aplicações Fotocatalíticas sintetizadas pelo método de Blow Spinning. Natal - RN: CBECiMat, 2016. Disponível em: <<https://docplayer.com.br/34577768-Estudo-de-membranas-polimericas-de-pvdf-tio2-com-aplicacoes-fotocataliticas-sintetizadas.html>>.
- 82 JOHRA. Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor. *Applied Surface Science*, v. 357, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.128>>.
- 83 RANA. Ionic liquid assisted growth of poly(3,4- ethylenedioxythiophene)/reduced graphene oxide based electrode: An improved electro-catalytic performance for the detection of organophosphorus pesticides in beverages. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 12, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.08.008>>.
- 84 RIVERA. Simultaneous n doping and reduction of go: Compositional, structural characterization and its effects in negative electrostatic charges repulsion. *Diamond and Related Materials*, v. 97, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107447>>.

- 85 GONÇALVES. Synthesis of a magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ composite for the rapid photofenton discoloration of indigo carmine dye. *Topics in Catalysis*, v. 63, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01277-0>>.
- 86 RIAZ. Development of reduced graphene oxide-supported novel hybrid nanomaterials ($\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{rGO}$ and CuWO_4/rGO) for green and efficient oxidative desulfurization of model fuel oil for environmental depollution. *Environmental Research*, v. 212, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113160>>.
- 87 PREETHA. TiO_2 -rGO nanocomposites with high rGO content and luminescence quenching through green redox synthesis. *Surfaces and Interfaces*, v. 30, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101812>>.
- 88 PARK. Defect healing of reduced graphene oxide via intramolecular cross-dehydrogenative coupling. *Nanotechnology*, v. 24, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/18/185604>>.
- 89 DONYA. Hossam. development of SnCO_2O_4 spinel supported on the rGO nanosheet with the improved electrochemical performance of OER activity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.238>>.
- 90 DAS. Enhanced morphological, mechanical and dielectric properties of paraffin wax incorporated with polyaniline (PANI) and reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites. *Diamond Related Materials*, v. 139, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110361>>.
- 91 GEBREGZIABHER. One-step synthesis and characterization of reduced graphene oxide using chemical exfoliation method. *Materials Today Chemistry*, v. 12, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.02.003>>.
- 92 DILER. An experimental and statistical study of interaction effects of matrix particle size, reinforcement particle size and volume fraction on the flexural strength of Al-SiCp composites by p/m using central composite design. *Materials Science and Engineering A*, v. 548, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.066>>.