



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ZIANI SANTANA BANDEIRA DE SOUZA

ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO COMO VIA PARA
COMPATIBILIZAÇÃO COM A MATRIZ DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Recife

2020

ZIANI SANTANA BANDEIRA DE SOUZA

**ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO COMO VIA PARA
COMPATIBILIZAÇÃO COM A MATRIZ DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves. da Motta Sobrinho.

Coorientador: Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine.

Recife

2020

S729e

Souza, Ziani Santana Bandeira de.

Estudo da funcionalização do grafeno como via para compatibilização com a matriz de poli(tereftalato de etileno) / Ziani Santana Bandeira de Souza – Recife, 2020.

113 f.: figs., tabs., abrev. e siglas, símbolos.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves. da Motta Sobrinho.

Coorientador: Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2020.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Nanocompósitos. 3. Óxido de Grafeno. 4. Polímeros. 5. Poli(tereftalato de etileno). I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Fechine, Guilhermino José Macêdo (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG / 2020-126

ZIANI SANTANA BANDEIRA DE SOUZA

**ESTUDO DA FUNCIONALIZAÇÃO DO GRAFENO COMO VIA PARA
COMPATIBILIZAÇÃO COM A MATRIZ DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 18 / 02 / 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Guilhermino José Macedo Fachine (Coorientador)
Universidade Presbiteriana Mackenzie

Prof^a. Dr^a. Yeda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Laura Hecker de Carvalho (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Campina Grande

Prof. Dr. Vinicius Dantas de Araujo (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico esse trabalho à minha querida mãe, Maria Santana, por caminhar comigo e pelo empenho em minha educação. Aqui estão os resultados dos seus esforços com muita gratidão.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus que me deu forças e sabedoria para superar os obstáculos.

Ao meu orientador Maurício Motta, por todas as oportunidades que tem me proporcionado, pelo incentivo, confiança e paciência, por toda contribuição e principalmente por abraçar o desafio deste projeto junto comigo.

Ao meu coorientador Guilhermino Fechine, por todo acolhimento no Mackgraphe, por todos os ensinamentos, pela contribuição em meu desenvolvimento e pela enorme contribuição científica, sem a qual este trabalho não teria sido realizado.

Ao meu esposo Ramon Fonseca por estar sempre ao meu lado, por sempre acreditar e me incentivar na realização deste sonho e por estar presente em tudo neste trabalho, tanto com incentivo e palavras de carinho como em diversos momentos na confecção.

À minha mãe Maria de Santana por ser minha base, minha referência de força de vontade e por acreditar em mim. Obrigada por todo amor e esforço para que eu chegasse até aqui. Ao meu pai Zinaldo José por todo carinho e apoio.

Aos meus tios-pais Maria Isabel, Terezinha de Jesus, Severino Ramos, que sempre ao meu lado com a preocupação constante. Às minhas irmãs Gorete, Gisélia e Graça Santana e ao cunhado e professor Alex Pereira pelo incentivo e carinho.

Aos meus familiares e amigos Taciana Santana, Sandra Francisca, Alex Charles, Adriana Santana, Manuella Santana, Júlia Santana, Vitória Andrade, Giovanna Muniz, Zilda Souza, Karla Karol que sempre me apoiaram e por compreenderem minha ausência neste período.

Às minhas avós Maria das Dores de Santana (*in memorian*) e Maria Bandeira (*in memorian*), guerreiras e amáveis, que foram fundamentais na minha formação.

Aos familiares do Ramon, que agora tenho o imenso prazer de chamar de minha família, e em especial ao meu querido sogro Severino Fonseca (melhor do mundo) e às avós que a vida me deu, Janette e Amicy Queiroz, por todo amor e por todo incentivo. E também à Claudia Valéria, Haydeu Queiroz, Luíza Campos, Lúcia Costa, Cláudia Cavadas, Renan Fonseca e Bruna Amaral pela torcida.

Aos amigos da UFPE do mestrado Leila Baltar, Luiz Emílio, Breno Dantas, Pedro Souto, Chesque Cavassano, Évelle Duarte, Rayany Rocha, pelo companheirismo e pela partilha dos momentos de alegrias e de dificuldades durante as disciplinas.

Aos amigos do Grupo GPTA Tiago Fraga, Maryne Patrícia, Caroline Maria, Lettícia Lima, Marina Barros, Miguel Antônio, Alisson Nascimento, Bruna Figueiredo pelos conhecimentos compartilhados, pelas conversas e pela amizade.

Aos amigos Gabriel Matheus e Giovanna Cruz pela amizade, pela companhia no laboratório e pela enorme contribuição na execução deste trabalho.

Aos amigos do Mackgraphe Rebecca Brito, Mayara Araújo, Aurianny Lima, Camila Celis, Gabriela Medeiros, Michelle Corrêa, Fernanda Cabrera, Yuri Durighetto, Eder Henrique, Josué Cremonezzi, Tamiris Lambert, Pablo Muñoz, Anna Paula, pelo carinho, acolhimento, e por toda ajuda e troca de ideias.

A todos os funcionários do Mackgraphe, em especial ao Abner Cabral e ao Mauro por toda ajuda em diversas instalações no laboratório que permitiram o andamento da minha pesquisa.

Ao Centro de Pesquisas Avançadas em Grafeno, Nanomateriais e Nanotecnologias (Mackgraphe) da Universidade Presbiteriana Mackenzie pelo acesso à estrutura física e pela assistência fornecida para esta pesquisa.

Aos professores Yeda Medeiros, Vinicius Dantas e Laura Hecker, pela disposição e atenção na avaliação deste trabalho.

Aos professores da Graduação e da Pós-Graduação em Engenharia Química pelos ensinamentos eternizados.

Aos secretários, Priscila Macêdo e Flávio Barbosa, pela atenção dedicada a cada aluno na pós-graduação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, muito obrigada!

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do grau de oxidação, da concentração e da funcionalização do óxido de grafeno (OG) na obtenção de nanocompósitos com matriz de poli(tereftalato de etileno). Para tanto, foram obtidos óxidos de grafeno via método de Hummers modificado, com tempo de reação de oxidação de 3 e 6 horas (OG3 e OG6) e os óxidos de grafeno funcionalizado com grupos amina/amida e magnetita oxidados por 3 e 6 horas (OGF3 e OGF6). Os nanomateriais foram produzidos utilizando o método de deposição sólido-sólido (*solid solid deposition*), com a roto-evaporação da suspensão das nanocargas em contato com o PET, seguido de intercalação por fusão em extrusora dupla rosca. O processamento foi realizado com 3 concentrações distintas de cada nanocarga (0,05%, 0,1% e 0,2% em massa), assim como com o polímero puro na mesma condição para fins de comparação. A caracterização do óxido de grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado evidenciou a oxidação do grafite e funcionalização do OG. Os nanocompósitos foram avaliados por meio das análises de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios reológicos de varredura em regime estacionário e oscilatório. Em geral, foram observadas melhorias nas propriedades mecânicas, sendo mais evidentes ao se utilizar como nanocarga o OGF3 e concentração de 0,1%, que resultou no aumento de cerca de 17% no módulo de elasticidade, 87% de deformação na ruptura, 38% de tensão máxima e 256% de tenacidade em relação ao PET puro roto-processado. A análise de DSC mostrou um incremento na temperatura de cristalização dos nanocompósitos de até 4°C, indicando que a carga atua como agente de nucleação. Os ensaios reológicos apresentaram um aumento da viscosidade e da viscosidade complexa em relação ao PET puro roto-processado. A caracterização dos nanocompósitos foi realizada a partir das análises de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e ângulo de contato. Os testes indicaram que melhores dispersões foram obtidas para concentrações de até 0,1% da carga, pois em teores mais elevados foi observada a formação de aglomerados e consequentemente, menor interação com a matriz. Foi constatado que as propriedades podem ser ajustadas de acordo com o teor da carga, nível de oxidação e funcionalização, sendo observada a existência de um limite a partir do qual o aumento do teor de cargas e de grupos funcionais podem ser prejudiciais à dispersão. Portanto, as melhorias obtidas estão associadas ao aumento da dispersão carga-matriz, proporcionado pelo método de produção dos nanocompósitos, funcionalização e concentração adequada da nanocarga.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Óxido de Grafeno. Polímeros. Poli(tereftalato de etileno).

ABSTRACT

This study aims to evaluate the influence of the degree of oxidation, concentration and functionalization of graphene oxide in the manufacture of nanocomposites with poly (ethylene terephthalate) matrix. Graphene oxides were obtained by the modified Hummers method, with oxidation reaction times of 3 and 6 hours (OG3 and OG6), as well as graphene oxides functionalized with amine/amide and magnetite groups also oxidized of 3 and 6 hours. (OGF3 and OG. The nanomaterials were produced by solid-solid deposition method, roto-evaporating the nanocharge suspension in contact with PET, followed by melt intercalation in a twin-screw extruder. For comparison purposes, processing was carried out with 3 different concentrations of each nanofiller (0.05%, 0.1% and 0.2% w/w), as well as with the neat polymer in the same conditions. The characterization of graphene oxide and functionalized graphene oxide confirms graphite oxidation and OG functionalization. The tensile, thermal (DSC) and rheological (stationary and oscillatory regime) properties of the nanocomposites were determined as a function of filler identity, reaction time and content. Improvements in mechanical properties were observed. Best properties were displayed by nanocomposites containing 0.1% of OGF 3 which showed increases of about 17% in elastic modulus, 87% in deformation at break, 38% in maximum stress and 256% in toughness with respect to neat processed PET. DSC analysis showed an increase in crystallization temperature of up to 4°C for the nanocomposites showed, indicating that the nanofiller acts as a nucleating agent. In addition, rotational rheological tests showed an increase in viscosity and complex viscosity when compared to that of the matrix (PET). Optical microscopy (MO), scanning electron microscopy (SEM) and contact angle (AC) were also used to characterize the composites. Results indicated that better dispersions were obtained for filler concentrations up to 0.1% as higher nanofiller concentrations led to the formation of agglomerates. Our data indicated that PET/OG nanocomposite properties can be adjusted according to filler content, degree of oxidation and functionalization and that there is a limit from which the increasing loads and functional groups can be harmful to dispersion. Property improvements obtained at optimal conditions are associated with increasing nanofiller dispersion, provided by the production method of the nanocomposites and by the functionalization and adequate concentration of the nanomaterial.

Keywords: Nanocomposites. Graphene Oxide. Polymers. Poly(ethylene terephthalate).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação de estruturas alótropas do carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno.....	21
Figura 2 –	Representação da estrutura do óxido de grafite e do óxido de grafeno.....	25
Figura 3 –	Representação da unidade de repetição (mero) do poli(tereftalato de etileno).....	27
Figura 4 –	Representação esquemática dos tipos de cargas em nanoescala.....	29
Figura 5 –	Esquema de morfologias obtidas para diferentes interações polímero/carga.....	32
Figura 6 –	Representação do ângulo de contato formado entre a gota líquida e a superfície sólida.....	33
Figura 7 –	Esboço da curva típica de tensão <i>versus</i> deformação sob tração.....	35
Figura 8 –	Curva do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para polímeros lineares fundidos.....	40
Figura 9 –	Esquema da resposta reológica esperada em função da quantidade de partículas por unidade de volume.....	41
Figura 10 –	Etapas para a obtenção do óxido de grafeno e funcionalização do OG com grupos amina/amida e nanopartículas de Fe_3O_4	45
Figura 11 –	Esquema simplificado da metodologia do processamento dos nanocompósitos através do método <i>Solid-Solid Deposition</i> com as etapas de roto-evaporação (a) e extrusão em extrusora dupla rosca..	47
Figura 12 –	Espectro Raman e razão ID/IG para o grafite, óxidos de grafeno e óxidos de grafeno funcionalizados.....	56
Figura 13 –	Curvas de DRX das nanocargas OG3, OG6, OGF3 e OGF6.....	57
Figura 14 –	Curvas de perda de massa em função da temperatura para as nanoestruturas OG3, OG6, OGF3 e OGF6, obtidas por Análise termogravimétrica.....	58
Figura 15 –	Espectros de FTIR para as nanoestruturas OG3, OG6, OGF3 e OGF6.....	60

Figura 16 –	Imagens topográficas de AFM, Histograma de frequência (%) em função da espessura das camadas (nm) e tamanhos de perfis múltiplos AFM (y - em nm versus x - em μm) para as amostras de OG3 (a) e OG6 (b).....	61
Figura 17 –	Imagens topográficas de AFM, Histograma de frequência (%) em função da espessura das camadas (nm) e tamanhos de perfis múltiplos AFM (y - em nm versus x - em μm) para as amostras de OGF3 (a) e OGF6 (b).....	62
Figura 18 –	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e espectros de espectroscopia por energia dispersiva do OG3 (a), OG6 (b), OGF3 (c) e OGF6 (d).....	64
Figura 19 –	Imagem de microscopia óptica e frequência das partículas em função do tamanho lateral (μm) das partículas nas amostras: OG3 (a) 0,05%, (b) 0,1%, (c) 0,2%; OG6 (d) 0,05%, (e) 0,1%, (f) 0,2%...	67
Figura 20 –	Imagem de microscopia óptica e frequência das partículas em função do tamanho lateral (μm) das partículas nas amostras: OGF3 (a) 0,05%, (b) 0,1%, (c) 0,2%; OGF6 (d) 0,05%, (e) 0,1%, (f) 0,2%.	68
Figura 21 –	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o PETr.....	69
Figura 22 –	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o PET/OG3 (a) 0,1%, (b) 0,2%; PET/OG6 (c) 0,05%.....	70
Figura 23 –	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o PET/OGF3 (a) 0,1%, (b) 0,2%; PET/OGF6 (c) 0,05%.....	71
Figura 24 –	Ângulo de contato ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) com a água para o OG3 e OG6 (a) e OGF3 e OGF6 (b).....	73
Figura 25 –	Componentes polar e dispersiva e energia livre de superfície ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	74
Figura 26 –	Propriedades mecânicas de deformação na ruptura (a), tensão máxima (b), tenacidade (c) e módulo de elasticidade (d) do PET puro roto-processado (PETr) e nanocompósitos, bem como limite superior e inferior para o PETr.....	76
Figura 27 –	Curvas de DSC de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura para os nanocompósitos PET/OG3 (a) e PET/OG6 (b), para identificação	

das temperaturas de transição vítrea, de cristalização e fusão.....	79
Figura 28 – Curvas de DSC de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura para os nanocompósitos PET/OGF3 (a) e PET/OGF6 (b), para identificação das temperaturas de transição vítrea, de cristalização e fusão.....	80
Figura 29 – Ensaio de varredura de Temperatura para o PETr com deformação de 3% e frequência angular de $1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	83
Figura 30 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PET roto-processado e nanocompósitos PET/OG3 (a) e PET/OG6 (b).....	84
Figura 31 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PET roto-processado e nanocompósitos PET/OGF3 (a) e PET/OGF6 (b).....	85
Figura 32 – Ensaio de Varredura de Deformação do PETr realizado na temperatura de 270°C , com GAP de 1,0 mm e frequência angular (ω) de $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, $1,0 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	87
Figura 33 – Ensaio de Varredura de Tempo do PETr realizado na temperatura de 270°C , deformação de 3% e frequência angular de $0,1 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$	88
Figura 34 – Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes realizado na temperatura de 270°C , deformação de 3,0% e frequência angular de 0,01 a $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, com o módulo de armazenamento e de perda em função da frequência, para as amostras de OG3 (a) e OG6 (b).....	89
Figura 35 - Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes realizado na temperatura de 270°C , deformação de 3,0% e frequência angular de 0,01 a $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, com o módulo de armazenamento e de perda em função da frequência, para as amostras de OGF3 (a) e OGF6 (b).....	90
Figura 36 – Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes realizado na temperatura de 270°C , deformação de 3,0% e frequência angular de 0,01 a $100 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, com a viscosidade complexa, para as amostras de OG3 (a), OG6 (b), OGF3 (c) e OGF6 (d).....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Códigos dos materiais sintetizados e processados: PET puro roto-processado e nanocompósitos com matriz de PET reforçados com óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado.....	43
Tabela 2 –	Propriedades intrínsecas dos líquidos utilizados a 20°C.....	51
Tabela 3 –	Composição e fração mássica (%) dos elementos presentes nas amostras de OG3, OG6, OGF3 e OGF6 obtidas por análise de EDS.....	63
Tabela 4 –	Tamanhos laterais máximo e médio das partículas nos nanocompósitos observadas por meio das imagens de microscopia óptica e contabilizadas pelo software GwyddionTM.....	69
Tabela 5 –	Temperatura de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), entalpia de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) do PETr e dos nanocompósitos sintetizados.....	81

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Microscopia de força atômica
D	Diâmetro
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EG	Etileno Glicol
ELS	Energia livre de superfície
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
L	Largura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NCP	Nanocompósito polimérico
OG	Óxido de grafeno
OGF	Óxido de grafeno funcionalizado
OGTE	Óxido de grafeno termicamente esfoliado
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PETr	Poli(tereftalato de etileno) puro roto-processado
T_c	Temperatura de cristalização
T_{cf}	Temperatura de cristalização a frio
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_t	Temperatura de máximo do pico endotérmico
UV-Vis-NIR	Espectrofotômetro ultravioleta-visível e infravermelho próximo
X_c	Grau de cristalinidade

LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Angstrom
ΔH_f	Entalpia de fusão
DETA	dietilenotriamina
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
nm	Nanômetro
η	viscosidade
η^*	viscosidade complexa
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
ω	Frequência angular
π	Ligação química π
γ	Energia de superfície
γ_d	Componente dispersiva da energia de superfície
γ_p	Componente polar da energia de superfície
γ_{sv}	Energia livre de superfície sólido/vapor
γ_{sl}	Energia livre interfacial sólido/líquido
γ_{lv}	Energia livre de superfície líquido/vapor
θ	Ângulo de contato
ϵ	Deformação na ruptura
σ_m	Tensão máxima
E	Módulo de elasticidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	FUNDAMENTAÇÃO.....	20
2.1	NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS.....	20
2.2	ALÓTROPOS DO CARBONO.....	21
2.2.1	Grafeno	22
2.2.1.1	Métodos de obtenção do grafeno.....	23
2.2.2	Óxido de grafeno.....	25
2.2.3	Funcionalização.....	26
2.3	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO).....	27
2.4	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	28
2.4.1	Técnicas de obtenção de nanocompósitos	30
2.4.1.1	Intercalação em solução.....	30
2.4.1.2	Intercalação por fusão	31
2.4.1.3	Polimerização <i>in situ</i>	31
2.4.2	Influência da dispersão das cargas nas propriedades dos nanocompósitos.....	31
2.4.2.1	Propriedades superficiais.....	32
2.4.2.2	Propriedades Mecânicas.....	34
2.4.2.3	Propriedades térmicas.....	37
2.4.2.4	Propriedades reológicas.....	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	44
3.2	FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.....	44
3.3	PROCESSAMENTO DO POLÍMERO PURO E DOS NANOCOMPÓSITOS POR MISTURA NO ESTADO FUNDIDO.....	46
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS.....	47
3.4.1	Espectroscopia Raman.....	47
3.4.2	Difração de raios X (DRX).....	48
3.4.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	48
3.4.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	48

3.4.5	Microscopia de força atômica (AFM).....	48
3.4.6	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS).....	49
3.5	AVALIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	49
3.5.1	Caracterização dos nanocompósitos - análises de superfície....	49
3.5.1.1	Microscopia óptica (MO).....	50
3.5.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	50
3.5.1.3	Ângulo de contato (AC).....	51
3.5.2	Ensaio mecânicos.....	51
3.5.3	Ensaio térmicos.....	52
3.5.4	Ensaio reológicos.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA NANOCARGA.....	55
4.1.1	Espectroscopia Raman.....	55
4.1.2	Difração de raios X (DRX).....	56
4.1.3	Análise termogravimétrica (TGA).....	58
4.1.4	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	59
4.1.5	Microscopia de força atômica (AFM).....	61
4.1.6	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)	63
4.2	PROPRIEDADE DOS NANOCOMPÓSITOS.....	65
4.2.1	Caracterização dos nanocompósitos - análises de superfície ...	65
4.2.1.1	Microscopia Óptica (MO).....	65
4.2.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	69
4.2.1.3	Ângulo de contato (AC).....	72
4.2.2	Ensaio mecânicos.....	75
4.2.3	Ensaio térmicos.....	78
4.2.4	Ensaio reológicos.....	82
4.2.4.1	Ensaio em regime estacionário.....	83
4.2.4.2	Ensaio em regime oscilatório.....	86
5	CONCLUSÕES.....	93
	REFERÊNCIAS.....	95

APÊNDICE A - MICROGRAFIAS DOS NANOCOMPÓSITOS (MEV).....	107
APÊNDICE B – ÂNGULO DE CONTATO.....	109
APÊNDICE C – ENSAIOS MECÂNICOS	110

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são constantemente utilizados nos mais diversos segmentos industriais. A variedade de aplicações se deve à sua ampla funcionalidade, estabilidade química, leveza e baixo custo (HUANG; QIAN; YANG, 2018). O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um importante polímero da classe dos poliésteres termoplásticos e apresenta ampla aplicação na indústria com a produção de fibra têxtil e de embalagens alimentícias. Seus compósitos são extensamente utilizados em diferentes setores tais como de embalagens, construção civil e automotivo (PARVINZADEH *et al.*, 2010).

Com a constante necessidade de materiais cada vez mais eficientes, leves e com propriedades mecânicas superiores, o desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos (NCPs) vem se mostrando cada vez mais promissor (LIU; CHENG; LI, 2018). Os nanocompósitos poliméricos são formados por partículas em nanoescala que se encontram dispersas na matriz polimérica. Em comparação com polímeros puros, os NCPs exibem propriedades novas ou melhoradas, pois combinam as funcionalidades das matrizes poliméricas com as características das nanopartículas. A depender do tipo de nanopartícula utilizada, o material pode apresentar melhor condutividade elétrica, resistência, flexibilidade e estabilidade, o que permite a obtenção de estruturas com características específicas e abre caminho para aplicações inovadoras. Além disso, melhorias substanciais são obtidas com a agregação de baixo teor da nanopartícula, o que reduz o custo do material (LIU *et al.*, 2015; PARVINZADEH *et al.*, 2010).

Dentre os nanomateriais mais utilizados, destacam-se os óxidos metálicos, nanotubos de carbono, negro de fumo e silicatos em camadas (TRIPATHI *et al.*, 2017). Recentemente, devido às suas propriedades físicas e estruturais, o grafeno tem atraído interesse principalmente com a intensificação dos métodos de obtenção, o que leva a uma maior disponibilidade e custos mais baixos (MÜLLER *et al.*, 2017; TRIPATHI *et al.*, 2017). O arranjo de carbonos com hibridização sp^2 forma uma estrutura planar de duas dimensões, o que proporciona ao grafeno uma alta área superficial específica, boa condutividade térmica e elétrica, transparência óptica e rigidez mecânica aliada à flexibilidade (BAZYLEWSKI; FANCHINI, 2019).

Para assegurar um melhor aproveitamento das propriedades do grafeno na formação de nanocompósitos é importante que este esteja bem disperso na matriz polimérica. No entanto, o maior desafio se encontra na dispersão correta do grafeno devido à forte tendência de atração das camadas e formação de aglomerados. Para superar tal problema, o óxido de grafeno (OG) apresenta grupos oxigenados que, além de diminuir as forças de van der Waals entre as camadas do grafeno, ainda podem melhorar a interação com matrizes poliméricas com caráter polar. Os

grupos oxigenados do OG fornecem ainda locais reativos para a funcionalização química. A adição de grupos funcionais pode conferir uma compatibilidade melhorada, permitindo uma interface carga-matriz mais forte, o que pode conduzir a incrementos de algumas propriedades (CHEE *et al.*, 2015; AOYAMA *et al.*, 2018; DIVAKARAN *et al.*, 2020). Como exemplo, o uso de óxido de grafeno funcionalizado com grupos amina/amida como carga de nanocompósitos poliméricos leva a melhorias nas propriedades mecânicas (LIU *et al.*, 2015); já a incorporação de magnetita provoca melhoria na estabilidade térmica (KASSAEE; MOTAMED; MAJDI, 2011) e em maiores quantidades incrementa propriedades elétricas e magnéticas (WANG *et al.*, 2016b).

Diante deste contexto, o presente trabalho tem como objetivo principal sintetizar nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) reforçado com óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado com grupos amina e magnetita, bem como avaliar os fatores que influenciam a dispersão do nanomaterial no polímero com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas do produto final. Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Obtenção do óxido de grafeno por meio do método de Hummers modificado, com diferentes tempos de oxidação e funcionalização dos nanomateriais com magnetita e grupos amina/amida;
- Caracterização do nanomaterial por meio das técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e microscopia de força atômica;
- Processamento do polímero puro e dos nanocompósitos com diferentes concentrações da nanocarga, utilizando o método *solid-solid deposition* por meio da roto-evaporação da suspensão em contato com o PET, seguido de intercalação por fusão em extrusora;
- Caracterização morfológica do polímero puro processado e dos nanocompósitos por meio de análises de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e ângulo de contato;
- Estudo do comportamento mecânico do polímero puro processado e dos nanocompósitos por meio de ensaios de tração;
- Caracterização das propriedades térmicas do polímero puro processado e dos nanocompósitos por meio de ensaios de calorimetria exploratória diferencial;
- Estudo reológico do polímero puro processado e dos nanocompósitos por meio de ensaios de varredura em regime estacionário e oscilatório.

2 FUNDAMENTAÇÃO

Nesta seção será apresentada uma breve consideração sobre nanomateriais, com ênfase para o grafeno e derivados. Além disso, será feita uma abordagem sobre a utilização destes nanomateriais como reforço na obtenção de nanocompósitos poliméricos, indicando a influência da adição das partículas nas propriedades mecânicas, térmicas, reológicas e de superfície do polímero.

NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

- 2.1 De acordo com a norma ISO/TR 18401:2017, entende-se por nanotecnologia a aplicação do conhecimento científico para o controle da matéria em nanoescala (de 1 a 100 nm) com o intuito de fazer uso das propriedades que são dependentes da estrutura e da dimensão, bem como dos fenômenos que diferem daqueles observados em átomos, moléculas ou compostos de maior escala do mesmo material. Já os nanomateriais são definidos como materiais que apresentam qualquer dimensão externa, estrutura interna ou estrutura de superfície na faixa de tamanho de 1 a 100 nm (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015).

A nanotecnologia vem ganhando espaço em virtude da necessidade de obtenção cada vez maior de materiais diferenciados. O ramo da engenharia mecânica busca materiais cada vez mais resistentes às altas temperaturas para a fabricação de máquinas com maior rendimento. A engenharia espacial investiga materiais com uma maior razão resistência/peso para utilização em veículos espaciais. A engenharia química demanda materiais mais resistentes à corrosão para aplicação em equipamentos. Neste sentido, o campo dos nanomateriais vem atraindo considerável atenção de engenheiros e pesquisadores. Estas partículas apresentam como principal característica a elevada área superficial, o que proporciona impressionantes propriedades mecânicas, químicas e estruturais que abriram caminho para novas possibilidades de aplicações (SMITH; HASHEMI, 2012).

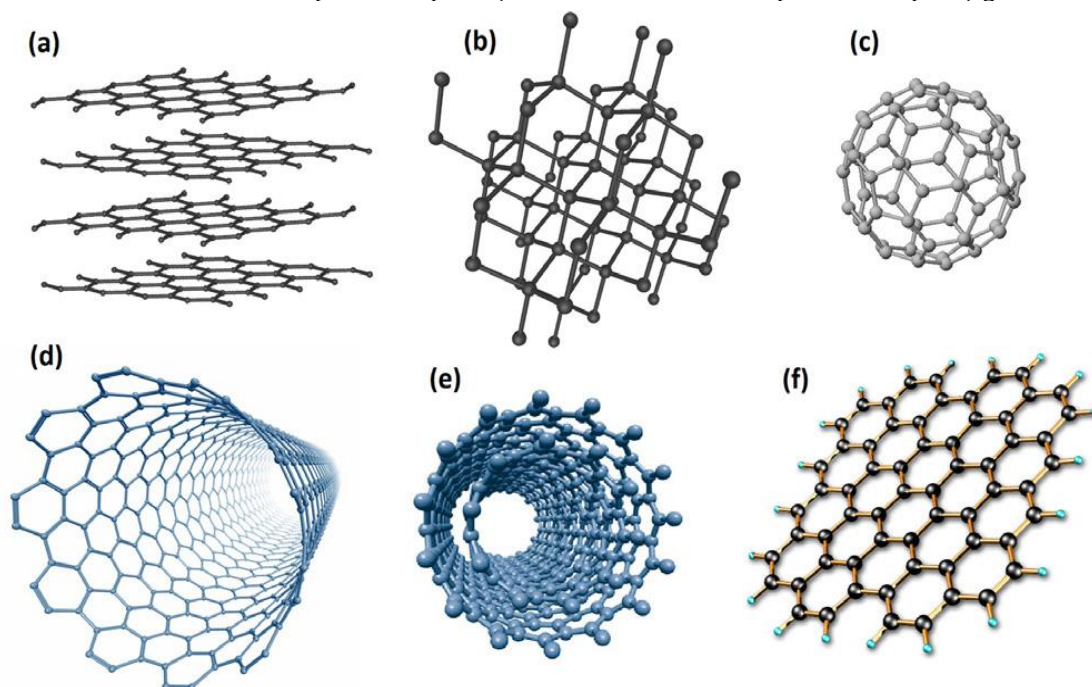
Desta forma, os nanomateriais têm sido empregados em diversos ramos, tais como medicina, bioquímica, química, eletrônica, mecânica e nanobiotecnologia com aplicação na produção de medicamentos, no tratamento de efluentes, na produção de sensores, na captação e armazenamento de energia, entre outros (ZARBIN, 2007; KHAN; SAEED; KHAN, 2017). Além disso, a utilização dos nanomateriais em compósitos vem ganhando substancial destaque, uma vez que as propriedades dos compósitos dependem fortemente do tamanho da partícula de

reforço. A área superficial elevada destes nanomateriais propicia um aumento nas propriedades do compósito relacionadas à interface, tais como resistência mecânica, resistividade elétrica, reatividade química, atividade catalítica, adesão e armazenamento de gás.

ALÓTROPOS DO CARBONO

O carbono ocorre na natureza em uma ampla variedade de formas alótropicas. Esta variedade é atribuída à capacidade dos átomos de carbono de se apresentar em três estados eletrônicos híbridos distintos: sp , sp^2 e sp^3 . Como consequência, tem-se a formação estruturas com diferentes geometrias e propriedades únicas. As principais estruturas alótropas conhecidas do carbono são apresentadas na Figura 1 (BURCHFIELD *et al.*, 2017).

Figura 1 - Representação de estruturas alótropas do carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno



Fonte: Zarbin e Oliveira, 2013

O carbono elementar é encontrado naturalmente na forma de três alótropos: grafite (Figura 1.a), diamante (Figura 1.b) e carbono amorfo (forma metaestável do carbono, com estruturas pouco conhecidas). O diamante consiste em átomos de hibridização sp^3 e é caracterizado pela alta dureza, elevada condutividade térmica e baixa condutividade elétrica. Já o grafite, composto por camadas de átomos de carbono com hibridização sp^2 , apresenta boa condutividade térmica e elétrica, maciez e lubricidade. Conceitualmente, uma diversidade de

alótropos seriam possíveis, entretanto, durante muito tempo, apenas estes eram conhecidos (HIRSCH, 2010; SINGH; SINGH, 2013).

Este cenário começou a mudar com a descoberta dos fulerenos em 1985 (Figura 1.c). Este alótropo do carbono constitui uma classe de moléculas esferoidais de escala nanométrica, formadas por átomos de carbono de hibridização sp^2 . Tais moléculas são extremamente fortes, capazes de resistir a grandes pressões. A descoberta culminou no prêmio Nobel de química aos Professores Robert F. Curl Jr, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley (BONDAVALLI, 2018; SINGH; SINGH, 2013; ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Descobertos oficialmente por Iijima (1991), os nanotubos de carbono (Figura 1.d) consistem em uma ampla gama de nanoestruturas tubulares formadas por uma rede hexagonal de átomos de carbono sp^2 , incluindo nanotubos de parede única ou de paredes múltiplas. Apresentam como características a alta resistência química e mecânica, resistência à oxidação e à temperatura, baixa densidade, transporte elétrico e resistência à ruptura, o que o torna um material de grande interesse (GEORGAKILAS *et al.*, 2015). Outro representante dos nanomateriais alótropos do carbono é o grafeno (Figura 1.f), que será abordado nesta próxima seção.

2.2.1 Grafeno

A estrutura do grafite é composta por camadas de carbono individuais organizadas em uma rede bidimensional, mantidas unidas por forças de van der Waals. Tais camadas são consideradas independentes e são denominadas de grafeno (MURAL *et al.*, 2015). Em 2004, os pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov da Universidade de Manchester conseguiram isolar o grafeno pela primeira vez, utilizando fita adesiva em etapas sucessivas de *peeling* (NOVOSELOV *et al.*, 2004; CHENG *et al.*, 2017), o que resultou no prêmio Nobel de física em 2010.

Desde então, o interesse neste material de carbono só aumentou devido às suas propriedades diferenciadas. O grafeno apresenta uma estrutura de carbono híbrido sp^2 e os átomos são espaçados 0,142 nm com um ângulo de ligação de 120°. Isto faz com que os átomos de carbono se organizem numa estrutura planar formada por hexágonos regulares com espessura de apenas 0,334 nm (BAZYLEWSKI; FANCHINI, 2019; REN; RONG; YU, 2018).

Este arranjo estrutural proporciona ao grafeno monocamada: área superficial específica teórica de $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que é bastante elevada em comparação ao nanotubo de carbono ($1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) e ao grafite ($10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); excelente condutividade térmica que, em temperatura ambiente,

pode atingir $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, sendo por exemplo superior a do cobre ($400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); elevado módulo de Young ($\sim 1100 \text{ GPa}$) e resistência à tração (125 GPa), enquanto que o aço apresenta módulo de Young de 210 GPa e resistência de $0,4 \text{ GPa}$; transparência óptica superior a 90%; mobilidade do elétron de $200.000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (enquanto a do silício é de $1400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); boa estabilidade térmica e química (BAZYLEWSKI; FANCHINI, 2019; CALLISTER JR., 2008; MURAL *et al.*, 2015; REN; RONG; YU, 2018; VIEIRA SEGUNDO; VILAR, 2016).

Atualmente o termo grafeno abrange uma família de compostos que inclui a folha monoatômica e materiais formados por até dez folhas empilhadas de forma organizada. Como cada estrutura apresenta acoplamentos eletrônicos distintos entre as folhas, estes materiais apresentam diferenças nas propriedades eletrônicas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Métodos de obtenção do grafeno

2.2.1.1

As rotas atuais de obtenção do grafeno incluem os processos *top-down* (relacionados com a fragmentação do grafite, seguida pela separação entre camadas para produzir folhas de grafeno) e *bottom-up* (relacionados com a síntese do material). Nos processos *bottom-up*, o grafeno é sintetizado principalmente pelo método de deposição química de vapor (CVD). Já nos processos *top-down*, o grafeno pode ser obtido por esfoliação mecânica, oxidação/redução de OG, esfoliação em fase líquida (LEE *et al.*, 2019).

O método de deposição química à vapor (CVD) consiste em utilizar substratos metálicos compatíveis com a estrutura molecular do grafeno. O crescimento do grafeno ocorre na superfície do substrato por meio da utilização de gás precursores contendo carbono, tal como CH_4 . O carbono oriundo da decomposição dos gases precursores é depositado na superfície metálica e forma o grafeno sob condições específicas de temperatura ou pressão. A técnica permite a síntese de grafeno de alta qualidade em monocamada ou com baixo número de camadas e baixa quantidade de defeitos na estrutura cristalina, tais como presença de grupos funcionais, vacâncias e mudança da hibridização do carbono sp^2 . Além disso, possibilita a formação do material em folhas relativamente grandes (BAZYLEWSKI; FANCHINI, 2019). O mecanismo exato para a formação do grafeno depende do substrato de crescimento, mas tipicamente inicia com a decomposição dos precursores em átomos de carbono e hidrogênio devido à alta temperatura, seguido da nucleação nos locais ativos do substrato e crescimento. (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

A técnica de esfoliação mecânica consiste em utilizar uma fita adesiva para separar as camadas de uma peça de grafite até que sejam obtidas camadas individuais ou múltiplas de

grafeno. Este método de preparação produz cristais com alta qualidade, contudo não é adequado para a produção em larga escala (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017).

A esfoliação em fase líquida envolve inicialmente a dispersão do grafite em um solvente e/ou surfactante seguido da esfoliação. A última etapa consiste na purificação por meio de separação do material não esfoliado e de vestígios do solvente (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). O método permite a obtenção de grafeno com qualidade superior, principalmente pela ausência de grupos funcionais e defeitos oriundos da oxidação (CUI *et al.*, 2011).

O método de esfoliação química é baseado na oxidação das camadas de grafite por meio da utilização de ácidos fortes e agentes oxidantes, resultando na ruptura da ligação sp^2 e na introdução de grupos como epoxi, hidroxila ou carboxila. O óxido de grafite (OGr) é produzido principalmente pelos métodos de Hummers, de Brodie e de Staudenmaier (MURAL *et al.*, 2015).

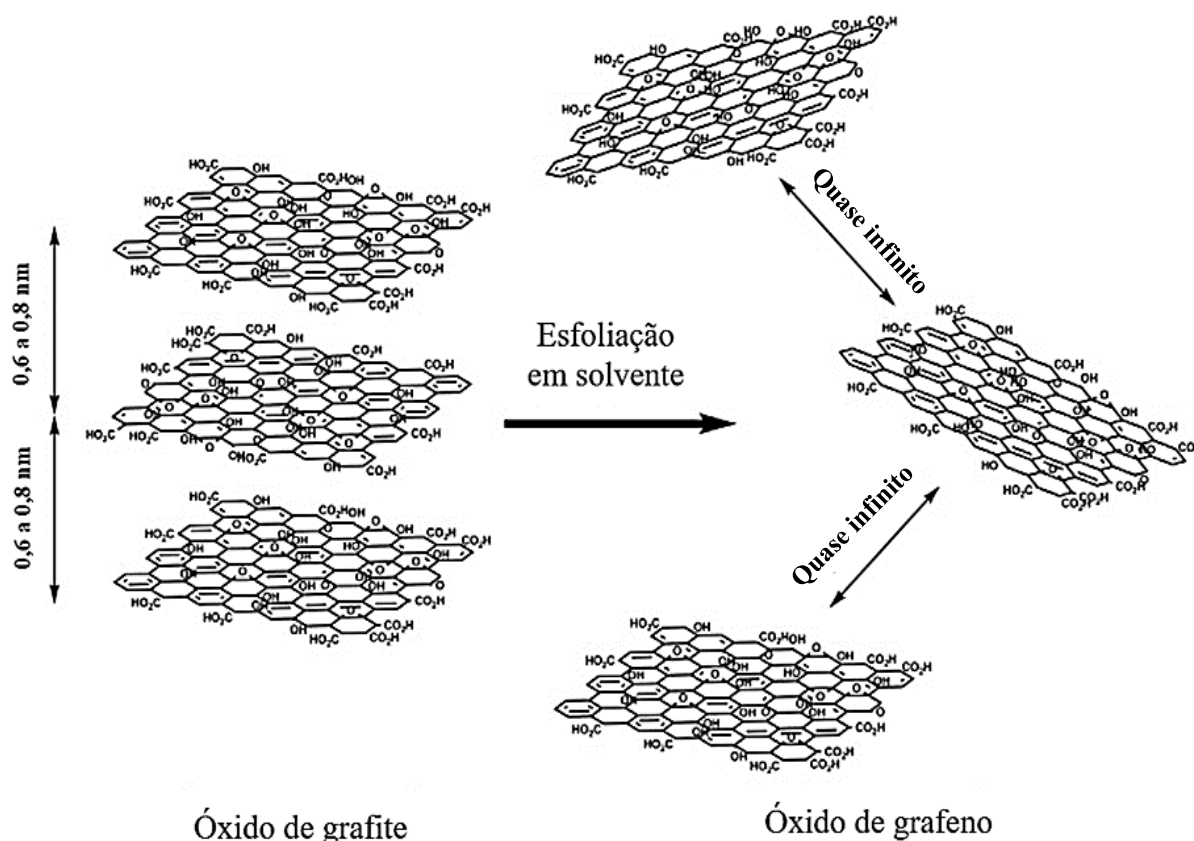
O método de Brodie usa uma combinação de clorato de potássio ($KClO_3$) com ácido nítrico (HNO_3) para oxidar grafite, sendo composto por 4 ciclos de processos de oxidação (BRODIE, 1860). Já o método de Staudenmaier aprimorou o método de Brodie pela adição de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), o que proporcionou a obtenção de óxido de grafite com alto nível de oxidação em uma única etapa (STAUDENMAIER, 1898). Entretanto, tais métodos apresentam como desvantagem a formação de gases tóxicos como o dióxido de nitrogênio (NO_2), o tetróxido de dinitrogênio (N_2O_4) e o dióxido de cloro (ClO_2) (LEE *et al.*, 2019).

O método de Hummers utiliza permanganato de potássio ($KMnO_4$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrato de sódio ($NaNO_3$) e o grau de oxidação final depende do grau de pureza do material de partida e das condições do processo (HUMMERS; OFFEMAN, 1957). O método apresenta vantagem em relação aos métodos de Brodie e de Staudenmaier por ser menos tóxico. Atualmente o método é modificado, sendo comum encontrar na literatura a rota sem a utilização do $NaNO_3$ e com diferentes tempos de reação e concentração de reagentes (KIM *et al.*, 2015). Entretanto, ainda apresenta como desvantagem o tempo relativamente longo de reação e a dificuldade de purificação e separação dos produtos.

O óxido de grafite consiste em várias camadas empilhadas de óxido de grafeno. Apesar de estas camadas permanecerem ligadas por meio de ligações de van der Waals após a reação de oxidação, a introdução de grupos oxigenados aumenta a distância interplanar do material em comparação ao grafite de partida. Isto permite que as camadas de óxido de grafite sejam separadas mecanicamente pela introdução da etapa de esfoliação para obtenção do óxido de grafeno, conforme esquema da Figura 2. Os grupos funcionais de oxigênio do óxido de grafite conferem características hidrofílicas ao material, o que permite que ele seja esfoliado em muitos

solventes polares (CHEE *et al.*, 2015). O OG pode ainda ser reduzido através de métodos químicos e térmicos, gerando o óxido de grafeno reduzido (OGR).

Figura 2 – Representação da estrutura do óxido de grafite e do óxido de grafeno



Fonte: Potts *et al.*, 2011

2.2.2 Óxido de grafeno

O óxido de grafeno difere estruturalmente do grafeno pela presença dos grupos funcionais existentes na superfície do OG, tais como grupos hidroxila e epóxi encontrados no plano basal e os grupos carbonila, carboxila, diol, cetona, quinona e lactona encontrados nas extremidades (IONIȚĂ *et al.*, 2017). Além disso, as folhas OG são mais espessas que as folhas de grafeno devido aos grupos funcionais de oxigênio e às ligações sp^3 (AHMAD; FAN; HUI, 2018).

A presença dos grupos oxigenados afeta fortemente as propriedades mecânicas e eletroquímicas do material. O OG monocamada apresenta resistência mecânica inferior ao grafeno, com módulo de Young de cerca de 207 GPa. Além disso, a modificação dos orbitais sp^2 e os grupos funcionais na superfície inibem a condutividade elétrica, o que torna o OG

eletricamente resistivo (resistividade de $1,64 \times 10^4 \Omega \cdot m$). O OG também apresenta uma baixa condutividade térmica (entre 0,5 e $1 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$). Entretanto, a ampla gama de rotas de obtenção do óxido de grafeno e as variações no grau de oxidação e no número de camadas resulta em materiais com grande modificação nas propriedades, sendo comum encontrar divergências na literatura. Uma tentativa de obter parte das propriedades do grafeno é por meio da obtenção do óxido de grafeno reduzido, que consiste na remoção de parte dos grupos funcionais com tratamento químico ou térmico (SUK *et al.*, 2010; SMITH *et al.*, 2019).

Além da facilidade da síntese, a presença dos grupos funcionais também pode ser benéfica. O oxigênio confere ao material caráter hidrofílico, o que favorece a dispersão do OG em diferentes solventes polares e consequentemente facilita a utilização deste composto na preparação de nanocompósitos poliméricos (PAPAGEORGIOU; KINLOCH; YOUNG, 2017). Os defeitos gerados durante a síntese e os grupos funcionais presentes na superfície dos óxidos de grafeno fornecem ainda locais ativos para a funcionalização química (LIU *et al.*, 2015).

2.2.3 Funcionalização

Os principais tipos de funcionalização são a covalente (química) e a não-covalente (física). A funcionalização covalente é baseada na ligação de grupos funcionais ao grafeno e pode ocorrer de duas formas. A primeira é a funcionalização direta, na qual a ligação dos grupos funcionais ocorre por meio de reação do material com moléculas de alta reatividade química, podendo ocasionar a re-hibridização de átomos de carbono sp^2 para a configuração sp^3 . A segunda é a funcionalização indireta e corresponde à ligação de grupos funcionais aos defeitos na superfície do material, em geral oriundos de processos de oxidação e que são estabilizados pela ligação com os grupos funcionais. A funcionalização química apresenta como desvantagens a geração de defeitos e a fragmentação do material. Por outro lado, a funcionalização não-covalente ocorre através de interações hidrofóbicas, empilhamento π - π , eletrostática e empacotamento de polímero, sem formação de ligações químicas (AKPAN *et al.*, 2019; MOSNÁČKOVÁ, *et al.*, 2019).

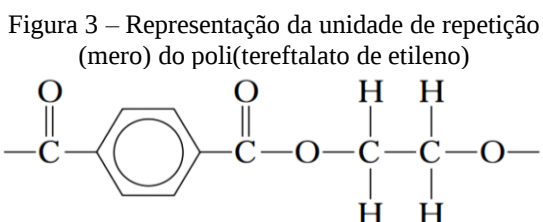
A funcionalização do grafeno desperta grande interesse, visto que pode melhorar a solubilidade e a processabilidade, consequentemente facilita as interações do material com polímeros orgânicos (WEI; VO; INAM, 2015). Além disso, a funcionalização também permite modificar as características intrínsecas, incluindo propriedades eletrônicas, ampliando assim seu escopo de aplicações (IONIȚĂ *et al.*, 2017).

Como exemplo, o catalisador heterogêneo de óxido de grafeno funcionalizado com amina dopada com cobre apresentou conversão, seletividade e reciclabilidade superiores aos catalisadores homogêneos convencionais para oxidação parcial seletiva de álcoois benzílicos a benzaldeídos (RANA; JONNALAGADDA, 2017). No tratamento de efluentes da indústria têxtil, a síntese do adsorvente de óxido de grafeno funcionalizado com amina apresentou grande capacidade de remoção de corantes em virtude da elevada área superficial, bem como pela interação dos corantes catiônicos com o nitrogênio do material (FRAGA *et al.*, 2018). O óxido de grafeno pode ainda ser utilizado na síntese de nanocompósitos, associado à nanohidroxiapatita e à quitosana para utilização medicinal com excelente biocompatibilidade e capacidade de induzir a regeneração óssea (ZHAO *et al.*, 2019).

POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

2.3

O poli(tereftalato de etileno), também conhecido por PET, é um polímero termoplástico. A sua estrutura molecular é composta por unidade de repetição contendo anel aromático e uma parte alifática com grupo éster, conforme a Figura 3 (CALLISTER JR., 2008).



Fonte: Callister JR., 2008

A regularidade e polaridade média desta estrutura molecular favorecem o empacotamento das cadeias e a formação de estruturas cristalinas. Entretanto, o volume dos grupamentos aromáticos tende a reduzir a velocidade de cristalização. Desta forma, a depender das condições de processamento, o PET pode ser obtido nos estados amorfo (transparente), parcialmente cristalino (translúcido) ou altamente cristalino (opaco). Este polímero possui características de alto desempenho, incluindo boas propriedades mecânicas, fácil moldagem, elevada resistência química e alta temperatura de transição vítrea (RABELLO; WELLEN, 2008; MANO 1991; SMITH; HASHEMI, 2012).

Outras características do PET incluem alta transparência, custo relativamente baixo, boa reciclabilidade e boa propriedade de barreira contra gases como oxigênio e o dióxido de

carbono. Por isso, tem sido utilizado em filmes de embalagens de alimentos, em garrafas e bandejas para líquidos e alimentos, em fibra para vestimentas, forros e cordas e como resina de recipientes (SHIM *et al.*, 2012; SMITH; HASHEMI, 2012; KORIVI, 2015).

Para ampliar sua gama de utilização, cresce o interesse de reforçar as propriedades físicas e mecânicas do PET. Por esta razão, esforços consideráveis têm sido dedicados para se obter compósitos de PET através da incorporação de diferentes materiais, tais como nanopartículas inorgânicas de SiO₂ para produção de fibras de alta resistência (BAGHERI; ROOSTAIE, 2014) e nanofolhas de grafeno para uso em garrafas de alta pressão (SHIM *et al.*, 2012). A adição de cargas com propriedades condutoras possibilita ainda a obtenção de produtos nobres e diferenciados como, por exemplo, filmes condutores transparentes para aplicação em monitores, painéis de toque, diodos emissores de luz e células solares, a partir da incorporação de óxido de grafeno e nanotubos de carbono funcionalizado (YANG *et al.*, 2015).

Propriedades como barreira de gases aprimorada e superfície hidrofóbica, aliadas à incorporação de nanopartículas antimicrobianas, tais como dióxido de titânio (TiO₂) e prata (Ag), possibilitam a obtenção de embalagens ativas e inteligentes com a função de preservar a qualidade dos produtos e ampliar seu tempo de prateleira. Entretanto, a utilização de nanocompósitos para embalagens alimentícias traz a preocupação em relação à segurança pela possibilidade de migração dos constituintes e exposição oral. Por esta razão, testes de toxicidade a longo prazo são necessários. Além disso, um recurso utilizado é a obtenção de materiais com multicamadas nanoestruturadas para garantia de uma superfície interna livre de contaminantes (MAISANABA *et al.*, 2014; CERQUEIRA; TORRES-GINER; LAGARON, 2018).

2.4

NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Dentre os nanocompósitos, um tipo específico que merece destaque é o nanocompósito polimérico (NPC). Neste, uma matriz polimérica é combinada com materiais de reforço com pelo menos uma das dimensões em nanoescala (AKPAN *et al.*, 2019). A disponibilidade de diferentes polímeros e nanocargas com enorme variedade de estruturas e propriedades fortalecem ainda mais o potencial dos NCPs, visto que novas funcionalidades são frequentemente geradas (ZHAN *et al.*, 2017).

Os NCPs apresentam propriedades térmicas, físico-químicas, mecânicas e de engenharia aprimoradas. Por esta razão, têm ganhado cada vez mais atenção com seu uso em uma ampla gama de aplicações (OĞUZ *et al.*, 2019). Além disso, efeitos como adesão, ligação intermolecular, movimento das partículas e forças eletromagnéticas se tornam muito ativos em

nanoescala. Tais efeitos constituem a base para a nanotecnologia e os materiais nanoestruturados (AKPAN *et al.*, 2019).

A melhoria nas propriedades dos nanocompósitos em comparação aos compósitos convencionais é resultado do aumento das interações na interface entre a matriz e o reforço, decorrente da alta área superficial quando a carga tem escala nanométrica (MORAES; BOTAN; LONA, 2014). Isto porque ao se comparar com microcompósitos convencionais de mesma natureza de material de reforço e mesma fração volumétrica, os nanocompósitos apresentam distância média entre as partículas reduzida em até três ordens de magnitude, área interfacial aumentada em seis ordens de magnitude e a densidade numérica das partículas elevada em nove ordens de magnitude. Considerando a elevada razão de aspecto, tem-se a possibilidade de obtenção de um material de propriedades melhoradas e com custo reduzido. Entretanto, o excesso de carga pode levar à formação de agregados que reduzem a área superficial de interação. Portanto, a proporção das nanopartículas deve ser pensada conjuntamente com a matriz para que o nanocompósito tenha o melhor aproveitamento das propriedades (MAJESTÉ, 2016).

Desta forma, as propriedades obtidas dependem dos tipos de carga inserida, que podem ser classificadas de acordo com suas dimensões. Materiais bidimensionais (2D) como o grafeno e o silicato em camada com estrutura lamelar apresentam apenas uma dimensão nanométrica. Os materiais com duas dimensões nanométricas são unidimensionais (1D) e alongados e incluem os nanotubos de carbono. Há ainda os materiais com três dimensões nanométricas denominados de isodimensionais (0D), que são cargas de baixa relação de aspecto e incluem por exemplo a sílica esférica. Na Figura 4 são apresentadas as estruturas destes nanomateriais (FU *et al.*, 2019).

Figura 4 – Representação esquemática dos tipos de cargas em nanoescala



Fonte: adaptado de Fu *et al.*, 2019

Outro fator importante é a técnica utilizada no processamento dos nanocompósitos. A preparação de amostras de boa qualidade usando um método adequado é crítica para obtenção de materiais de alto desempenho (ALBDIRY *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2019). As principais rotas de obtenção serão apresentadas no Item 2.4.1.

Os principais métodos para obtenção de nanocompósitos poliméricos são intercalação em solução (CHEN *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2019), intercalação por fusão (ISTRATE *et al.*, 2014; AOYAMA *et al.*, 2019) e polimerização *in situ* (MYLVAGANAM; ZHANG, 2013; DUAN *et al.*, 2018). Tais métodos são frequentemente utilizados na obtenção de nanocompósitos reforçados com grafeno e derivados. Assim, a escolha do método está relacionada com os equipamentos disponíveis, o nível de dispersão requerido, os riscos ambientais do método e as características da matriz como estabilidade térmica e facilidade de solubilização em solventes.

2.4.1.1 Intercalação em solução

A intercalação em solução é um método simples que consiste na dispersão da carga na matriz polimérica solubilizada em solvente. Após a mistura, as cadeias do polímero se intercalam com a carga. Quando o solvente é removido por evaporação, a estrutura intercalada permanece, resultando no nanocompósito (SINHA; OKAMOTO, 2003). Deste modo, a escolha apropriada do solvente é fundamental, visto que é necessário solubilizar bem o polímero e ao mesmo tempo ter boa dispersibilidade com as nanopartículas. Como forma de melhorar a dispersão da carga, a modificação da superfície do material e a etapa de ultrassom podem ser necessárias (LOSTE *et al.*, 2018).

O método é vantajoso por favorecer uma mistura homogênea da carga e uma melhor dispersão em razão da viscosidade mais baixa. Além disso, é vantajoso quando a nanocarga desejada é fibrosa, visto que não emprega tensão que pode provocar quebras na estrutura da fibra e diminuir seu tamanho. Esta técnica também é facilmente utilizada para a produção de filmes por meio da deposição da solução de partículas e polímero em um molde ou substrato, no qual o nanocompósito é obtido após a evaporação do solvente. Entretanto, a principal desvantagem do método é o uso de grandes quantidades de solventes e sua posterior evaporação (TRIPATHI *et al.*, 2017; LOSTE *et al.*, 2018).

Intercalação por fusão

No método de intercalação por fusão a matriz e a carga são misturadas mecanicamente em um ambiente com temperaturas acima do ponto de fluidez do polímero, juntamente com altas forças de cisalhamento aplicadas para dispersar as partículas (RAHAMAN; ALDALBAHI; BHAGABATI, 2018).

Dos três métodos comumente utilizados, a intercalação por fusão é a mais econômica e ambientalmente viável, pois não requer a utilização de solventes e pode ser realizada usando processos e equipamentos tradicionais da indústria, como extrusão e moldagem por injeção (SINHA; OKAMOTO, 2003; KIM *et al.*, 2011). Entretanto o método tem como desvantagem uma menor dispersão de partículas em comparação ao método de polimerização *in situ*, gerando perdas nas propriedades mecânicas. Isto ocorre principalmente quando as partículas e a matriz apresentam baixa compatibilidade. Neste sentido, a funcionalização da superfície vem sendo cada vez mais estudada como via para obter maior interação entre as fases (CHEE *et al.*, 2015).

2.4.1.3 Polimerização *in situ*

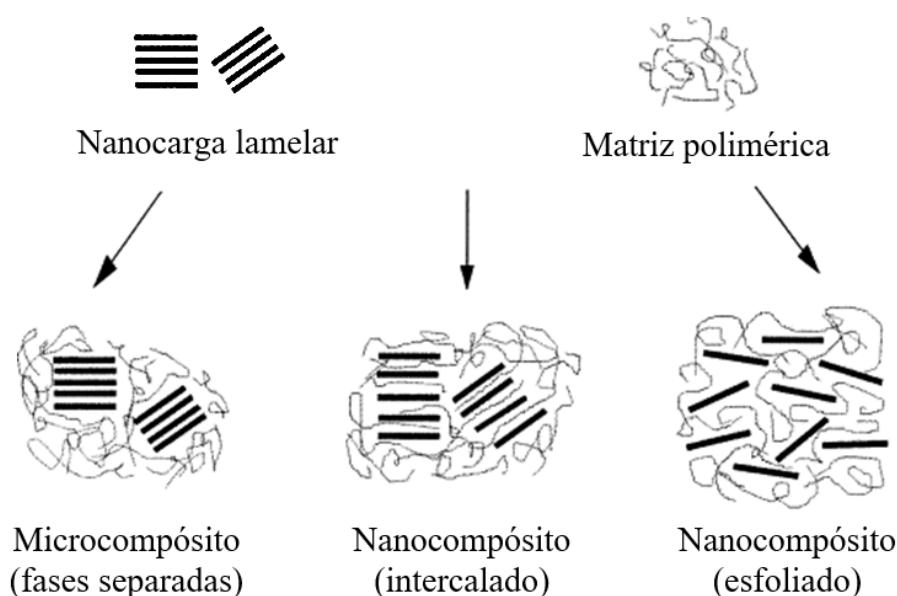
A polimerização *in situ* é baseada na dispersão das partículas no monômero ou na mistura de monômeros antes da etapa de polimerização (LOSTE *et al.*, 2018). A polimerização pode então ser iniciada por meio da difusão de um iniciador adequado, pela ação de catalisadores ou pelo uso de calor ou radiação (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

A principal vantagem desta técnica é que as cadeias poliméricas crescem na superfície de enchimento, o que resulta em uma dispersão mais homogênea, visto que as nanopartículas podem ser naturalmente esfoliadas e dispersas. Além disso, é importante para a preparação de polímeros insolúveis e termicamente misturáveis, que não podem ser processados pelos métodos de intercalação por fusão ou em solução (TRIPATHI *et al.*, 2017).

O método de preparação e a natureza dos nanomateriais e da matriz influenciam fortemente a estrutura final do compósito. Ao se utilizar uma carga lamelar, por exemplo, três morfologias diferentes, em geral, podem ser obtidas, conforme esquema apresentado na Figura 5. Quando a distribuição das lamelas da nanocarga é completamente uniforme na matriz, o

nanocompósito obtido é denominado esfoliado ou delaminado. Quando há a intercalação da cadeia polimérica nas camadas da nanocarga, resultando em uma morfologia multicamada ordenada, a estrutura é classificada como nanocompósito intercalado. Por outro lado, quando a interação entre polímero e matriz não é boa, observa-se a formação de aglomerados na carga, o que resulta em perda das propriedades em comparação aos nanocompósitos, visto que há uma diminuição da área superficial. O material é, portanto, classificado como microcompósito (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000).

Figura 5 – Esquema de morfologias obtidas para diferentes interações polímero/carga



Fonte: adaptado de Alexandre e Dubois, 2000

Neste contexto, a interação com a matriz é diretamente influenciada pelas características de tamanho, forma, área superficial, polaridade, presença de grupos funcionais e relação 2.4.2. volume/peso. Tais fatores proporcionam alterações nas propriedades superficiais, mecânicas, térmicas e reológicas dos nanocompósitos.

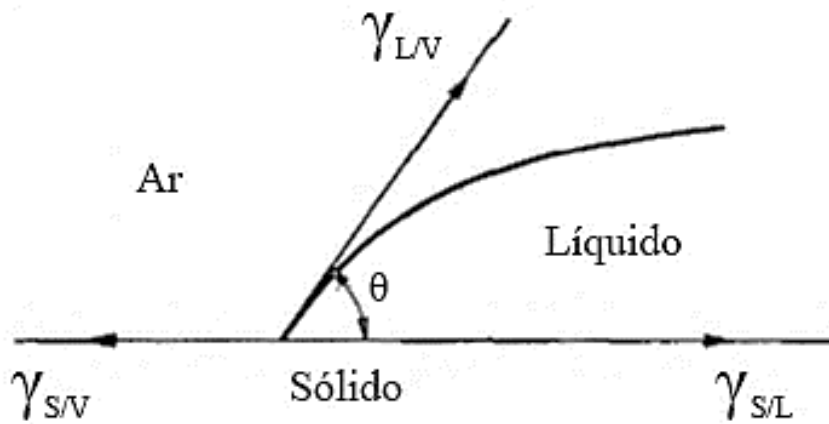
Propriedades superficiais

As propriedades superficiais dos materiais poliméricos de molhabilidade e polaridade podem ser determinadas a partir da medição do ângulo de contato (AC) na interface sólido-líquido-vapor. Uma das formas de determinação do AC é através do método da gota séssil. Neste método, diferentes líquidos podem ser gotejados no material, formando um ângulo entre a superfície e o plano tangente à gota. Tal ângulo é resultante das forças de coesão, que

promovem a aproximação das moléculas da gota, e de adesão, que tendem ao espalhamento do líquido na superfície (SHAW, 1975).

Considerando que a superfície é homogênea e sem irregularidades, tem-se um equilíbrio de interface entre as fases, conforme a Figura 6. Este equilíbrio é descrito pela Equação de Young (Equação 1) e possibilita o cálculo da energia de superfície do material (γ), que é formada pelas componentes dispersiva (γ_d) e polar (γ_p) e possibilita a explicação da distribuição de carga do material e do efeito das ligações químicas, como ponte de hidrogênio e van der Waals (SHAW, 1975; SHIMIZU; DEMARQUETTE, 2000; COSTA *et al.*, 2019).

Figura 6 – Representação do ângulo de contato formado entre a gota líquida e a superfície sólida



Fonte: adaptado de Shaw, 1975

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos\theta \quad (1)$$

na qual γ_{sv} é a energia livre de superfície sólido/vapor, γ_{sl} é a energia livre interfacial sólido/líquido, γ_{lv} é a energia livre de superfície líquido/vapor e θ é o ângulo de contato. Tendo em vista que θ varia com a superfície e com o líquido utilizado na gota séssil, a tensão superficial do material pode então ser então inferida.

Além disso, a Energia Livre de Superfície (ELS) pode ser obtida pelo método de Fowkes, que descreve a ELS como a soma das contribuições de interação dispersivas e polares. O método propõe que o cosseno do ângulo de contato formado para os diferentes líquidos varia com os componentes de tensão superficial de acordo com a Equação 2 (FOWKES, 1964).

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{lv}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{lv}^p)^{1/2} \quad (2)$$

na qual γ_s é a energia livre de superfície (ELS) e os termos com os sobrescritos "d" e "p" são correspondentes às componentes dispersiva e polar da ELS, respectivamente.

Em geral, a polaridade das superfícies pode ser classificada de acordo com o ângulo de contato. Um caso extremo ocorre quando a molhabilidade do sólido pelo líquido é completa e θ é igual a zero. Já a ausência completa de molhabilidade seria dada pelo ângulo de 180° , entretanto isto consiste em uma situação inexistente pois significaria que a gota tocaria a superfície em apenas um único ponto. Quando molhadas por líquidos polares, superfícies hidrofóbicas costumam apresentar valores de AC superiores a 90° e baixa energia livre de superfície, sendo considerados super-hidrofóbicos materiais com ângulos acima de 150° . Por outro lado, superfícies com AC menores que 90° podem ser consideradas hidrofílicas (KARMAKOV, 2000).

Com a síntese de nanocompósitos, a matriz pode sofrer diferentes alterações nas características superficiais e, dependendo da forma como interage com a carga, pode adquirir caráter hidrofílico ou hidrofóbico. Wang *et al.* (2016a) prepararam nanocompósitos de poliamida contendo óxido de grafeno amino-funcionalizado por meio de polimerização *in situ*. Os nanocompósitos apresentaram AC maiores do que o do polímero puro, tendo aumentado até 20° com o teor da carga de 3%, o que é atribuído pelos autores ao tratamento térmico que pode ter removido parte dos grupos funcionais da superfície, bem como à boa compatibilidade entre carga e matriz.

Ao sintetizarem nanocompósitos de poli(álcool vinílico)/óxido de grafeno, Oliveira *et al.* (2017) perceberam que a forte interação entre as partículas e o polímero dependem de uma razão estequiométrica específica. Isto resulta em um ponto crítico a partir do qual o aumento da concentração do OG provoca aglomerados e diminui a interação com os grupos oxigenados do polímero, o que resulta no aumento da hidrofilicidade.

Neste contexto, as propriedades de superfície são fundamentais para a compreensão da composição dos materiais, bem como para obtenção de informações sobre a dispersão das cargas na matriz polimérica. Além disso, inúmeras aplicações industriais requerem propriedades específicas de superfície, tais como flotação, lubrificação, lavagem e revestimento (LV *et al.*, 2019).

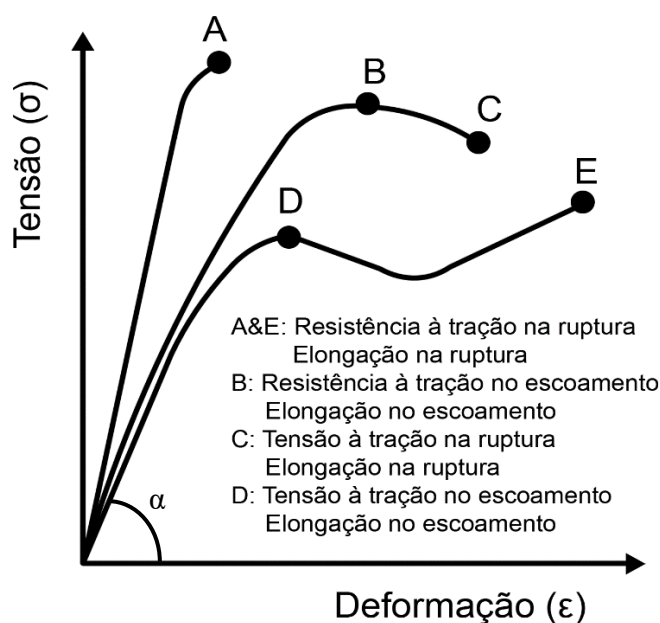
Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas são decorrentes da forma como os materiais respondem às solicitações mecânicas de tensão ou deformação aplicadas. Tais respostas são dependentes do

tempo e da temperatura do ensaio, bem como da estrutura química e das condições de processamento do polímero (CANEVAROLO JR, 2004). Ensaio padronizados de sollicitação mecânica sob tração, flexão e compressão podem ser utilizados para determinação das propriedades mecânicas, sendo o ensaio de tração amplamente utilizado pela facilidade de operação e por permitir a obtenção de dados quantitativos de diversas propriedades dos materiais. Neste ensaio a amostra é deformada a partir da aplicação de uma carga crescente no sentido longitudinal nas extremidades do corpo de prova padrão até que ocorra a ruptura. (GARCIA; SPIM; SANTOS, 2012).

O comportamento dos materiais poliméricos é pouco uniforme, variando de acordo com o tipo do polímero. Um esboço das curvas típicas de tensão *versus* deformação sob tração para materiais poliméricos é apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Esboço da curva típica de tensão *versus* deformação sob tração para materiais poliméricos



Fonte: adaptado de Canevarolo Jr., 2017

De acordo com o ponto de fratura na curva, os polímeros podem ser classificados como frágeis ou dúcteis. Polímeros com ponto de escoamento nítido (pontos B e D) se deformam plasticamente e, portanto, apresentam comportamento dúctil. Entretanto, há polímeros que apresentam ruptura antes do ponto de escoamento, sendo classificados com comportamento frágil. Além disso, são verificadas as principais propriedades mecânicas obtidas no ensaio: A e E – tensão máxima que ocorre na ruptura (σ_{mr}); B – tensão máxima no ponto de escoamento (σ_e); C – tensão na ruptura (σ_r); A, C e E – deformação de ruptura (ϵ_r); B e D – deformação no

escoamento (ϵ_e). Outras características importantes são o módulo Young ou de elasticidade (E) e a tenacidade. O módulo Young é igual à tangente do ângulo α entre a curva e o eixo x na região de elasticidade linear de deformação e está diretamente relacionado com a energia de ligação entre átomos e moléculas. A tenacidade pode ser medida através da área sob a curva tensão *versus* deformação e representa a energia necessária para romper o material (PADILHA, 2006; CANEVAROLO JR, 2017).

Estas características são importantes tanto na comparação do desempenho de diferentes polímeros quanto na avaliação da modificação do polímero-base resultante da adição de cargas, aditivos, reforços ou plastificantes.

Nanocompósitos de PET e nanofolhas de grafeno em diferentes concentrações foram sintetizadas por Shabafrooz *et al.* (2018). Os testes mecânicos mostraram que a adição de 10% da carga em massa resultou no aumento do módulo elástico de 58% em comparação ao material puro, entretanto foram apresentadas reduções na elongação e na tenacidade.

Zanjani, Okan e Menciloglu (2016) estudaram a produção de nanocompósitos de poli(tereftalato de etileno) reforçados com óxido de grafeno termicamente esfoliado (OGTE). Foi verificado que o material obtido apresentou uma dispersão homogênea da carga devido às interações favoráveis entre o OGTE e o PET. O nanocompósito apresentou um aumento de 50% no módulo de elasticidade e de 1,1% na tensão de escoamento, porém com redução de deformação de 34,7% para a adição de 0,5% em massa da carga. Já para adição 1% foram obtidas variações de +52%, +5,8% e -95,3% no módulo de elasticidade, na tensão de escoamento e na deformação na ruptura, respectivamente, indicando que o material se tornou mais rígido com o aumento da concentração de carga.

A funcionalização da nanocarga vem se mostrando eficiente como forma de melhorar a dispersão. Nanofolhas de óxido de grafeno quimicamente convertidas com aminas foram preparadas a partir de compostos poli(oxialquileno)amina com dois pesos moleculares diferentes. As nanofolhas obtidas foram utilizadas como reforço para a formação de nanocompósitos com resina epóxi e agente de cura. LIU *et al.* (2015) constataram que as nanofolhas de óxido de grafeno funcionalizadas são dispersas de forma relativamente homogênea e que os grupos amina terminais na superfície integram covalentemente a matriz, apresentando fortes ligações interfaciais de modo que se tornam parte da estrutura densamente reticulada. A forte interação resultou em uma melhora nas propriedades mecânicas ao se utilizar frações de carga mais baixas (0,1% em peso), principalmente ao se utilizar poli(oxialquileno)amina de menor peso molecular, tendo em vista que cadeias mais longas resultavam em uma maior ligação na superfície do OG e consequentemente em uma porção

reduzida de extremidades livres. As cadeias curtas eram encontradas facilmente para formar composto de intercalação de grafite, levando a uma fixação mais eficaz. Assim as melhores condições resultaram num aumento de 23,5% da deformação e de 262,2% de tenacidade, acompanhado de leve diminuição do módulo de Young.

Em geral, a maior parte da literatura publicada sobre nanocompósitos poliméricos reforçados com grafeno relata que a boa interação carga/matriz conduz a melhorias significativas nas propriedades mecânicas do nanocompósito em comparação com o polímero puro. Essa mudança ocorre mesmo com a adição de uma pequena quantidade de nanocargas, tais como o grafeno (CHEE *et al.*, 2015; LIU; WU; CHEN, 2016).

Propriedades térmicas

2.4.2.3

A análise térmica de polímeros semicristalinos possibilita a obtenção de informações das temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) desses materiais. Durante o aquecimento do polímero no estado sólido, a T_g é a temperatura média a partir da qual os segmentos da cadeia polimérica da fase amorfa adquirem mobilidade. Com o aumento da temperatura os polímeros semicristalinos atingem a T_m , que é o ponto médio a partir do qual o sistema atinge energia suficiente para vencer as forças intermoleculares entre as cadeias, destruindo a estrutura regular e atingindo o estado fundido (viscoso). Já durante o resfriamento, a T_c representa a temperatura média na qual as cadeias se organizam espacialmente de forma regular, formando uma estrutura cristalina (CANEVAROLO, 2017). Além da cristalização durante o resfriamento, alguns polímeros como o poli(tereftalato de etileno) e o poli(ácido láctico) apresentam ainda a cristalização durante o aquecimento de uma amostra sólida principalmente amorfa, processo conhecido como cristalização a frio que ocorre a uma temperatura T_{cf} (WELLEN, 2014).

As propriedades térmicas, tais como temperatura de transição vítrea, de fusão e de cristalização e grau de cristalinidade são afetadas pela introdução de partículas às matrizes poliméricas. Zhou *et al.* (2012) relatam que a boa dispersão das partículas pode resultar em melhorias na estabilidade térmica e na resistência à chama dos nanocompósitos. Isto ocorre porque os materiais 2D podem reduzir a condução de calor no polímero. Além disso, a qualidade da dispersão está associada ao efeito nucleante da carga, que reduz a energia livre necessária para a formação dos núcleos no polímero, acelerando assim o processo de cristalização nos polímeros semicristalinos (RABELLO; WELLEN, 2008; XU *et al.*, 2017).

Tendo em vista que parte da energia necessária para formação dos núcleos dos cristais é fornecida pelo nucleante, a adição da carga resulta no aumento do número de núcleos formados, na maior velocidade e temperatura de cristalização, bem como no aumento do grau de cristalinidade. Como consequência, são observadas melhorias na dureza, no módulo de elasticidade e na resistência à tração e à tensão de escoamento. A introdução de cargas também é responsável pela redução do tamanho dos esferulitos, decorrendo em propriedades ópticas aprimoradas como transparência e translucidez (RABELLO; WELLEN, 2008).

Xu e colaboradores (2017) observaram que nanocompósitos à base de nanoplacas de grafite e poli (tereftalato de etileno) apresentaram aumentos na temperatura e na velocidade de cristalização, entretanto o grau de cristalização foi ligeiramente menor em comparação ao PET puro. Wei *et al.* (2019) utilizaram nanoplacas de grafeno com diferentes agentes de acoplamento de silano como carga para a matriz de PET e obtiveram resultados aprimorados pela modificação das partículas, como o aumento da T_m de até 10°C e da taxa de nucleação em comparação ao PET puro e ao PET reforçado com as nanoplacas sem funcionalização. Já o grau de cristalização não apresentou variação.

Além disso, a adição de grupos funcionais à carga possibilita obtenção de materiais aprimorados. Kassaei, Motamedi e Majdi (2011) sintetizaram nanocompósitos com estabilidade térmica superior a partir da utilização de óxido de grafeno funcionalizado com Fe_3O_4 como reforço para a matriz de poliestireno, resultando na elevação em 25% da faixa de temperatura de degradação do compósito em comparação ao polímero puro. Qiu *et al.* (2007) observaram que o aumento do teor de nanopartículas de magnetita melhorou tanto a estabilidade térmica dos nanocompósitos de poliestireno quanto a taxa de polimerização da matriz.

Wang e colaboradores (2016b) estudaram a ancoragem de nanofolhas de grafeno funcionalizado com Fe_3O_4 na matriz de poliuretano visando a obtenção de material de conversão e armazenamento de energia acionado por luz solar e magnética. Os nanocompósitos obtidos exibiram uma capacidade eficiente de armazenamento de energia térmica, alta estabilidade térmica, excelente reversibilidade, comportamento de mudança de fase estável com alta entalpia de fusão e possibilidade de realizar ciclos de armazenamento e liberação de energia sem degradação.

Portanto, as pesquisas apontam melhorias nas diversas características térmicas dos nanocompósitos poliméricos, o que facilita a produção desses materiais, visto que a maior resistência térmica cria maior amplitude na janela de processamento. Além disso, a maior resistência mecânica e maior estabilidade à degradação por temperatura ampliam a faixa de aplicação do material.

Propriedades reológicas

As propriedades reológicas são fatores importantes na análise das propriedades de fluxo e de deformação dos polímeros e nanocompósitos. Tais materiais apresentam propriedades viscoelásticas e o conhecimento do seu comportamento é essencial para o processamento e aplicações comerciais (TRIPATHI *et al.*, 2017).

As técnicas experimentais mais comuns para determinação das relações entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento são reometria capilar, de placas paralelas, de cone-placa e de cilindros concêntricos. Na reometria de placas paralelas, as medições reológicas são feitas através da imposição de um fluxo de arraste, que pode ser aplicado por rotação (no caso de regime permanente de cisalhamento) ou por oscilação (no caso de regime oscilatório) de uma das placas. No regime permanente em geral há a variação da taxa de cisalhamento e a resposta obtida é a viscosidade, que é uma propriedade reológica que quantifica a resistência do material ao fluxo de cisalhamento (CANEVAROLO JR, 2017).

Já em regime oscilatório, a variação da frequência angular oferece como resultados o módulo de armazenamento em cisalhamento (G') e o módulo de perda em cisalhamento (G''), que estão associados às contribuições elásticas e viscosas, respectivamente. A viscosidade complexa (η^*) é então definida pela Equação 3.

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad (3)$$

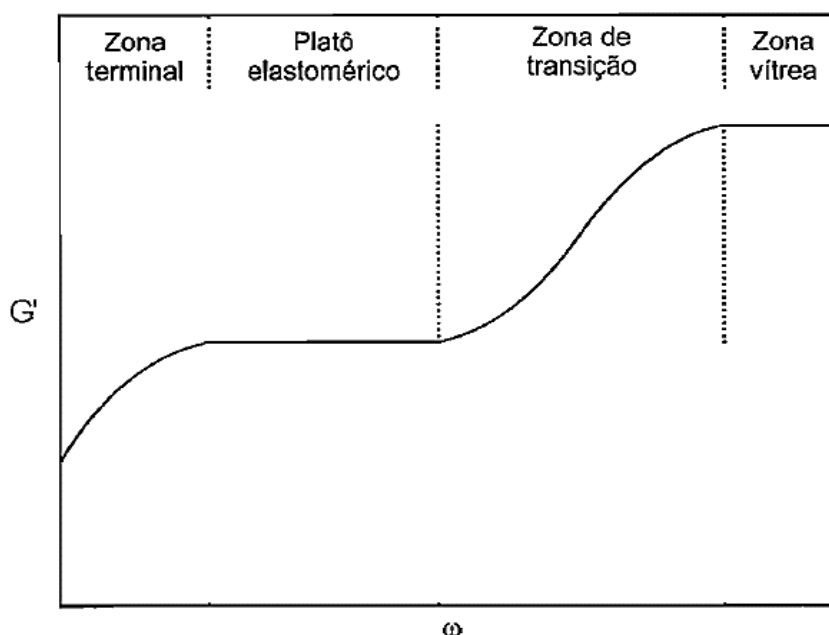
na qual ω é a frequência angular.

A incorporação de cargas aos polímeros tem como consequência alterações significativas no comportamento de viscosidade e nas propriedades viscoelásticas dos sistemas. Tais variações são sensíveis à estrutura, à concentração, ao tamanho, à forma e às características superficiais das partículas. Isto porque a adição da carga altera a mobilidade das cadeias poliméricas, afetando os espectros de relaxamento (ABRAHAM *et al.*, 2016).

Os ensaios em estado estacionário, em geral, resultam no aumento da viscosidade com o aumento do teor da carga. Tal mudança está relacionada com o aumento das interações eletrostáticas entre a matriz e os íons presentes na carga que gera impedimento à mobilidade da cadeia, bem como pelo aumento do grau de cristalinidade gerado pelo efeito nucleante das partículas (SERGE *et al.*, 2019).

No regime oscilatório, o módulo de armazenamento do polímero linear fundido varia com a frequência angular aplicada (ω), conforme a Figura 8.

Figura 8 – Curva do módulo de armazenamento (G') em função da frequência angular para polímeros lineares fundidos



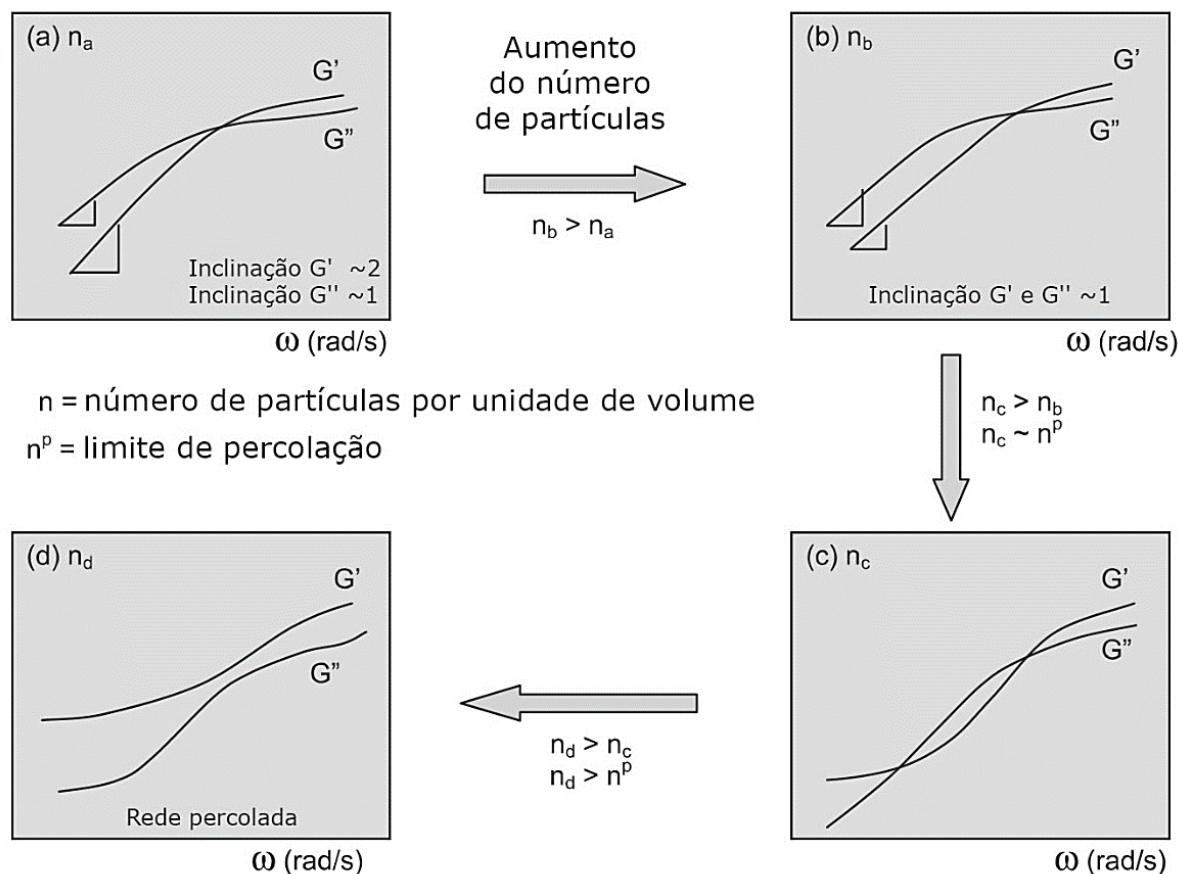
Fonte: Bretas e D'Ávila, 2000

Na zona vítrea observada na Figura 8, os segmentos macromoleculares não se movimentam tão rapidamente quanto a frequência aplicada e o polímero se comporta como um material vítreo. Na zona de transição, com a diminuição de ω , os segmentos começam a responder na mesma frequência aplicada, o que leva à diminuição do módulo na transição vítrea-elastomérica. Na região seguinte um platô elastomérico é observado em razão dos emaranhamentos. Em frequências ainda menores, uma zona terminal é formada pelo desemaranhamento das cadeias (BRETAS; D'AVILA, 2000).

Além da frequência angular, as propriedades reológicas variam com o tipo e teor de carga. Em comparação com o polímero puro, os nanocompósitos costumam exibir um aumento nos valores de G' , G'' e η^* com o aumento do teor das partículas. Para concentrações acima do ponto de percolação, a dependência do módulo de armazenamento com a frequência angular diminui, formando um platô que é atribuído ao comportamento pseudo-sólido do material. Este aumento das propriedades é associado à alta dispersão das cargas, que dificultam a movimentação das cadeias poliméricas (GHANBARI, 2013; MAJESTÉ, 2016; AOYAMA *et al.*, 2019).

Zhao e colaboradores (2005) avaliaram ainda a influência do tipo, do teor e do grau de dispersão da carga presente nos compósitos e correlacionaram com a resposta reológica dos materiais (Figura 9).

Figura 9 – Esquema da resposta reológica esperada em função da quantidade de partículas por unidade de volume



Fonte: adaptado de Zhao *et al.*, 2005

Foi observado que os nanocompósitos com baixo teor de partículas apresentaram comportamento típico de relaxamento terminal de homopolímeros ($G' \sim \omega^2$ e $G'' \sim \omega$) (Figura 9a). Com o aumento da concentração das cargas (Figura 9b), foi observado que as cargas começam a dificultar a movimentação das cadeias e há uma mudança na inclinação do módulo de armazenamento, assim G' e G'' tornaram-se proporcionais à ω . Quando o teor da carga atinge o limite antes de haver percolação (Figura 9c), o nível de dispersão aumenta e um comportamento mais sólido é obtido na fase terminal ($G' > G''$). Ao se adicionar carga além do limite de percolação (n^p), a estrutura de rede percolada é identificada pelo comportamento sólido para todas as frequências (Figura 9d).

Comportamento semelhante foi observado por Aoyama *et al.* (2019), que sintetizaram nanocompósitos de grafeno e de grafeno funcionalizado com grupos anidrido trimelítico com matriz de poli(tereftalato de etileno). Com o aumento da concentração de ambas as cargas, houve o aumento do módulo de armazenamento e o limite de percolação foi atingido entre 4%

e 8% em massa, indicando que o nível de dispersão de ambas as cargas foi similar. O material reforçado com grafeno funcionalizado apresentou valores maiores de G' que o óxido de grafeno não modificado, mesmo em menores concentrações e em menores frequências, o que sugere uma boa interação pela formação de ligação covalente com a matriz. Isto resultou no aumento do módulo de Young e numa menor redução da elongação em relação ao OG não modificado.

Entretanto, alguns estudos do comportamento reológico dos nanocompósitos de polímeros com nanomateriais carbonáceos observaram efeito contrário com o aumento do teor da carga, como aumento da viscosidade e dos módulos de perda e de armazenamento. Oliveira *et al.* (2019) sintetizaram nanocompósitos de polipropileno e óxido de grafeno por mistura por fusão e observaram que a viscosidade dos nanocompósitos diminuiu em relação ao polímero puro com o aumento da concentração de carga, e associaram tal resultado à formação de aglomerados pelo aumento das forças de van der Waals entre as partículas.

Khasraghi e Rezaei (2013) sintetizaram nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular e polietileno de alta densidade reforçados com 1% em peso de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. O processamento foi realizado com o método de mistura por fusão. Os nanocompósitos apresentaram redução na viscosidade complexa e módulo de armazenamento. Tal comportamento foi atribuído à adsorção de cadeias de polietileno na superfície do nanotubo, o que reduziu a mobilidade das cadeias.

Nanocompósitos de polietileno de alta densidade reforçados com nanotubos de carbono de parede múltipla foram preparados por mistura por fusão por Vega *et al.* (2009). O material sintetizado apresentou aumento de 100% no módulo de elasticidade sem perda de ductilidade, bem como melhora da cinética de cristalização indicando que a carga é nucleante. Apesar destes resultados, foi observada uma redução da viscosidade e do módulo de armazenamento que foi atribuído pelos autores à adsorção de uma fração das cadeias poliméricas, o que promove sua imobilização na superfície do nanotubo.

A compreensão do comportamento reológico está diretamente relacionada com a forma, estrutura e razão de aspecto das nanocargas. Para os nanocompósitos, fatores como aumento da viscosidade, viscosidade complexa e dos módulos de armazenamento e perda são relacionadas à sua interação com as cadeias da matriz e seu estado de dispersão.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os métodos utilizados neste trabalho, desde a síntese dos nanomateriais e processamento dos nanocompósitos até a caracterização superficial e avaliação das propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos nanocompósitos.

A matriz utilizada como material de base para a produção dos nanocompósitos foi o poli(tereftalato de etileno), fornecido pela empresa Terphane (Ipojuca-PE). Com o intuito de obter as condições operacionais que proporcionem uma melhoria na dispersão do material de reforço na matriz polimérica, foram variados o grau de oxidação, a presença ou ausência de funcionalização e a concentração do OG no nanocompósito, conforme descrito na Tabela 1.

As concentrações de nanocarga escolhidas para a síntese foram de 0,05%, 0,1% e 0,2% em massa, visto que percentuais mais elevados podem reduzir a interação carga-partícula (OLIVEIRA *et al.*, 2017).

Tabela 1 – Códigos dos materiais sintetizados e processados: PET puro roto-processado e nanocompósitos com matriz de PET reforçados com óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado

Material	Tempo de oxidação do OG (h)	Funcionalização do OG	OG (% massa)	Código
PET puro roto-processado	-	-	0	PETr
PET/OG 3	3	Ausente	0,05	PET/OG 3 0,05%
			0,1	PET/OG 3 0,1%
			0,2	PET/OG 3 0,2%
PET/OG 6	6	Ausente	0,05	PET/OG 6 0,05%
			0,1	PET/OG 6 0,1%
			0,2	PET/OG 6 0,2%
PET/OGF 3	3	Presente	0,05	PET/OGF 3 0,05%
			0,1	PET/OGF 3 0,1%
			0,2	PET/OGF 3 0,2%
PET/OGF 6	6	Presente	0,05	PET/OGF 6 0,05%
			0,1	PET/OGF 6 0,1%
			0,2	PET/OGF 6 0,2%

Fonte: a autora, 2020

SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

3.1 O óxido de grafeno (OG) foi sintetizado usando método de Hummers modificado (ARAUJO *et al.*, 2018; FRAGA *et al.*, 2018; HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Em um béquer de 500 mL, foram adicionados 1,0 g de grafite em pó (Merk, 99%) juntamente com 25 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 99%). O sistema foi mantido sob agitação durante 15 minutos até a completa homogeneização da mistura e a temperatura foi rigorosamente mantida abaixo de 12°C.

Em seguida, 3,0 g de permanganato de potássio foram adicionados gradativamente. Após a adição, o béquer foi transferido para uma chapa aquecedora à temperatura de 32°C sob agitação. Buscando variar o grau de oxidação, foram utilizados dois tempos distintos de reação: 3 e 6 horas. Para finalizar a reação, 46 mL de água destilada vertidos lentamente. Em seguida, a agitação foi desligada e 154 mL de água destilada foram adicionados, seguido de 35 mL de peróxido de hidrogênio (30%). Com o auxílio da centrífuga, as amostras foram lavadas inicialmente com 200 mL de ácido clorídrico (99%) e depois sucessivas vezes com água destilada até que o pH alcançasse valor próximo de 3.

As amostras obtidas foram submetidas ao processo de sonificação com ultrassom por 4 horas para esfoliação das camadas de óxido de grafite. Por fim, foram então obtidos óxidos de grafeno com 3 e 6 horas de oxidação (OG3 e OG6) em suspensão aquosa.

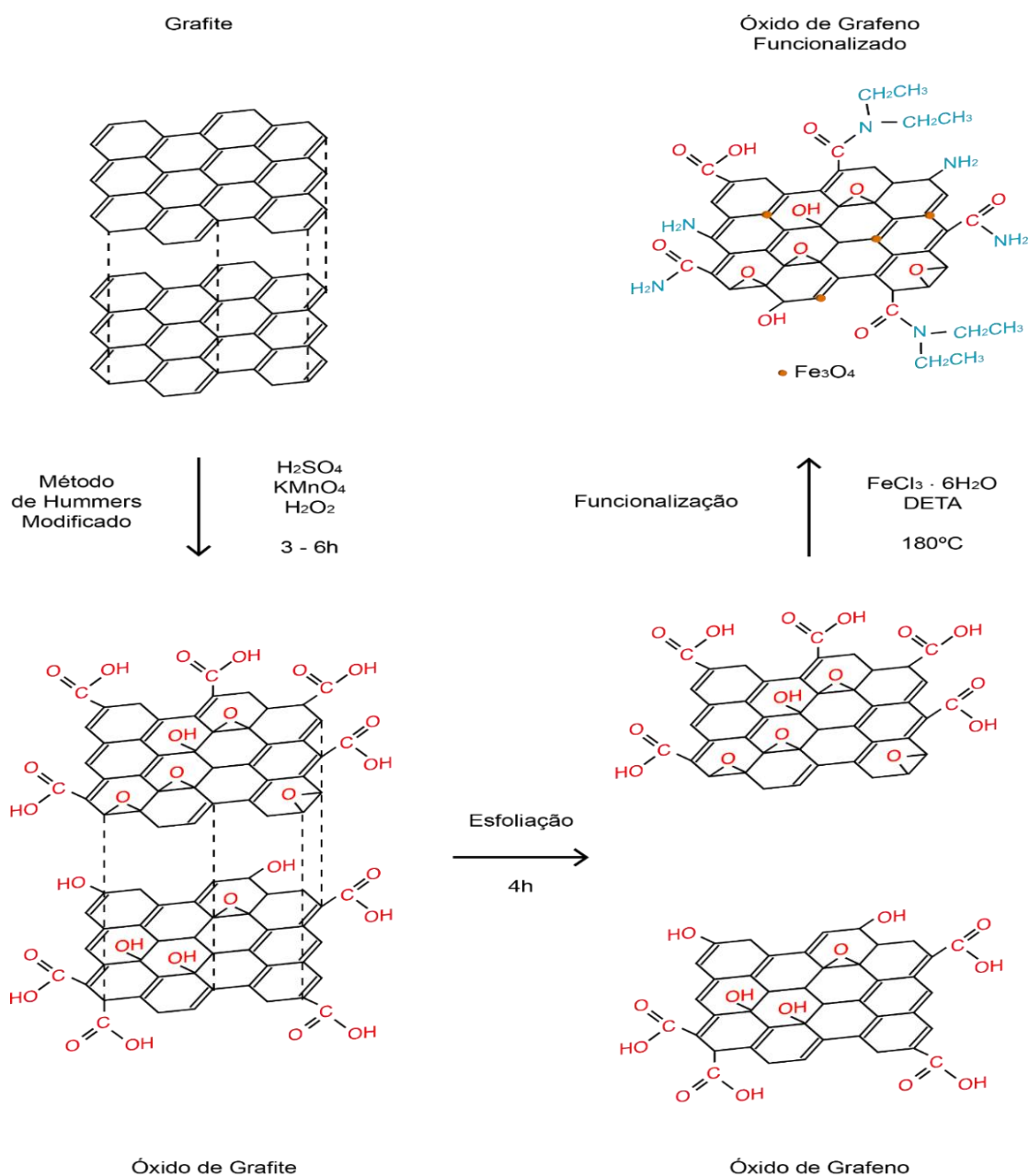
3.2 As concentrações das suspensões dos óxidos de grafeno sintetizados foram obtidas por análise gravimétrica. Para tal, foram adicionados 10 mL da suspensão de OG em uma placa de Petri previamente seca e pesada. As amostras foram secas em estufa a 70°C por 24 horas e posteriormente foi realizada a pesagem.

FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

Ambos os óxidos de grafeno produzidos (OG3 e OG6) foram funcionalizados com grupos amina/amida e magnetita (Fe_3O_4) (Fraga *et al.* 2018). Em um béquer, foram adicionados 0,9 g do óxido de grafeno em suspensão (o volume da suspensão foi definido de acordo com a concentração medida pelo método gravimétrico) e 250 mL de monoetilenoglicol. O sistema foi posto sobre uma placa agitadora aquecida. Após atingida a temperatura de 180°C, foram adicionados 5,0 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ na suspensão de OG para ancoragem das nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 , bem como 30 mL de dietilenotriamina (DETA) e 3,0 g de acetato de sódio

para funcionalização com os grupos amina/amida. O sistema foi mantido sob forte agitação e temperatura controlada a 180°C durante 6 horas. Posteriormente, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente. A lavagem foi realizada com 150 mL de etanol e sucessivamente com água destilada. Ao final da funcionalização, foram obtidos OG funcionalizados oriundos do óxido de grafeno com 3 e 6 horas de oxidação (OGF3 e OGF6). O esquema com as etapas da síntese e da funcionalização do óxido de grafeno são apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Etapas para a obtenção do óxido de grafeno e funcionalização do OG com grupos amina/amida e nanopartículas de Fe_3O_4



A funcionalização foi escolhida visto que a presença de grupos amina/amida e magnetita em nanocompósitos poliméricos está associada respectivamente ao aprimoramento das propriedades mecânicas e térmicas da matriz (KASSAEE; MOTAMED; MAJDI, 2011; LIU *et al.*, 2015).

As nanofolhas de OG são funcionalizadas por magnetita via rota de funcionalização não covalente, enquanto a funcionalização por grupos amina/amida ocorre por funcionalização covalente sobre a superfície e bordas do OG (Fraga *et al.*, 2018). Novamente, as concentrações das suspensões aquosas de óxidos de grafeno funcionalizados foram obtidas por gravimetria, com secagem da amostra em estufa a 70°C durante 24 horas.

PROCESSAMENTO DO POLÍMERO PURO E DOS NANOCOMPÓSITOS POR MISTURA NO ESTADO FUNDIDO

3.3

Os nanocompósitos de matriz de poli(tereftalato de etileno) foram reforçados com as nanocargas de óxido de grafeno obtidas com 3 e 6 horas de oxidação (OG3 e OG6) e com os óxidos de grafeno funcionalizados (OGF3 e OGF6). O processamento dos nanocompósitos foi realizado no Instituto de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias – MackGraphe.

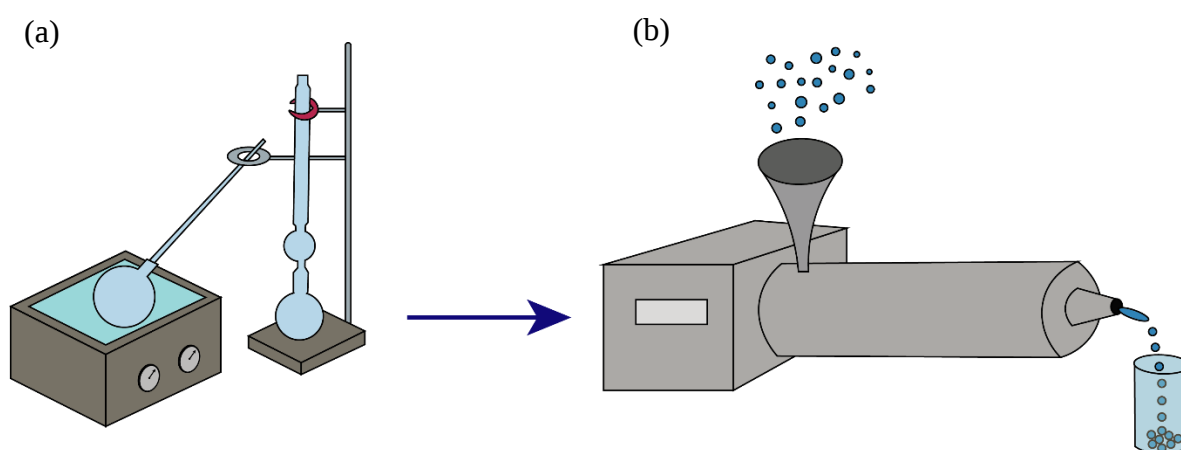
A fim de melhorar a dispersão das cargas na matriz de PET, o método de deposição sólido-sólido (*Solid-Solid Deposition* - SSD) (MUÑOZ *et al.*, 2018) foi utilizado para o processamento dos nanocompósitos. Inicialmente, 150 g do PET comercial previamente moído em moinho de facas foi adicionado à suspensão aquosa dos diferentes nanomateriais em estudo (OG3, OG6 OGF3 e OGF6), nas concentrações de 0,05%; 0,1% e 0,2% em massa da carga. A mistura foi seca em equipamento de evaporação rotativa, no qual manteve-se constante uma velocidade de rotação de 1000 rpm e uma temperatura de 70°C até a secagem do material. Esta etapa de pré-processamento colabora com a dispersão, pois as partículas do polímero são recobertas pela nanocarga.

Os nanocompósitos foram então produzidos pelo método de intercalação por fusão, utilizando-se uma extrusora modular de bancada dupla rosca *Process 11* com L/D= 24 (ThermoScientific) com taxa de alimentação de 4 g·min⁻¹ e velocidade de rotação de 100 rpm. O equipamento conta com 8 zonas de aquecimento, sendo utilizada uma rampa com as seguintes temperaturas: 240/245/ 250/255/260/255/250/240°C. O material extrudado foi descarregado em uma esteira com água em temperatura ambiente para resfriamento e, em seguida, levado ao picotador para obtenção dos grânulos. Por meio deste método, a dispersão da carga na matriz

foi incrementada pelo alto cisalhamento no interior da extrusora, fornecido pela velocidade de rotação da rosca e pelo tempo de residência (MUÑOZ *et al.*, 2018).

Os grânulos obtidos na extrusão foram secos à vácuo para realização da caracterização. Para fins de comparação, o mesmo processo SSD seguido de processamento por extrusão foi realizado para o PET puro, usando o volume de água destilada de 84,0 mL sem a presença do OG (PETr). Os materiais obtidos encontram-se descritos na Tabela 1. O esquema com a metodologia de processamento dos nanocompósitos está ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Esquema simplificado da metodologia do processamento dos nanocompósitos através do método *Solid-Solid Deposition* com as etapas de roto-evaporação (a) e extrusão em extrusora dupla rosca



Fonte: a autora, 2020

3.4

CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS

A caracterização dos óxidos de grafeno e dos óxidos de grafeno funcionalizados com grupos amina/amida e magnetita (Fe_3O_4) foi realizada por meio das técnicas de espectroscopia

3.4.1 Raman, difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia de força atômica (AFM) no Instituto de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias – MackGraphe.

A espectroscopia Raman é uma técnica importante na caracterização estrutural, visto que materiais carbonáceos apresentam espectros com um conjunto de bandas características. Os espectros foram obtidos utilizando um espectrômetro confocal Raman (WITec UHTS 300). As amostras foram analisadas em diferentes regiões com fonte de excitação de laser de

comprimento de onda de 532 nm e potência de 1,5 mw. Após a obtenção dos dados, os espectros foram analisados utilizando o software WITEC Project.

As análises de DRX foram realizadas utilizando o difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com monocromador de cobre ($\lambda_{CuK\alpha}=1,54 \text{ \AA}$). Foram utilizados valores de 2θ entre $3,5^\circ$ e 70° com $\Delta 2\theta = 0,01$ tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. O método possibilita a identificação das fases cristalinas, além de fornecer informações sobre a influência dos grupos funcionais na distância interplanar das nanopartículas.

3.4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar as regiões de perda de massa das amostras resultantes da perda de umidade e de moléculas do material a partir do aumento controlado da temperatura. Para tanto, foi utilizado um Analisador térmico (TA Instruments SDT-Q600 simultâneo TGA/DSC) em atmosfera inerte de N_2 . Cerca de 15,0 mg das amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado previamente secas em estufa à vácuo durante 24 horas foram colocadas em cadinho. O teste foi realizado com uma taxa de aquecimento de $5^\circ C \cdot min^{-1}$ ao longo de uma faixa de temperatura de 30 a $1000^\circ C$.

3.4.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para identificação dos grupos funcionais presentes nos nanomateriais, foi realizada uma análise de FTIR. As amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado foram secas em estufa à vácuo durante 24 horas para realização do teste. As análises foram realizadas

em espectrômetro FTIR (Bruker Vertex 70) acoplado a um cristal ATR (Reflectância Total Atenuada), com velocidade de 10 kHz, temperatura e umidade abaixo de $21^\circ C$ e 60%, respectivamente.

Para realização da análise de Microscopia de Força Atômica (AFM), as dispersões de OG3, OG6, OGF3 e OGF6 na concentração de $0,2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ foram depositadas sobre um

substrato de mica. O material foi mantido em um dessecador durante 48 horas para secagem e, em seguida, foi realizada a leitura em um microscópio de força atômica Bruker Icon Dimension, equipado com RTESPA, utilizando o modo ScanAsyst (modo de Taping ou contato intermitente). Após a captura das imagens, as nanopartículas foram analisadas pelo software GwyddionTM para obtenção dos perfis de espessura.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

(MEV/EDS)

As amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado previamente secas em estufa à vácuo durante 24 horas foram recobertas com ouro no equipamento metalizador Baltec modelo SCD 050, mantido sob pressão de 10 Pa para formação de vácuo durante 60 segundos.

Para a realização dos testes, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (modelo JEOL - JSM-7800F, incluindo: microamperímetro, sistema de geração de padrões nanométricos, sistema de microanálise por raios X), sob pressão de 0,1 Pa. As imagens foram obtidas em diferentes pontos, sendo variados a magnitude de ampliação e o diâmetro do feixe de elétrons.

3.5

AVALIAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Após a obtenção dos nanocompósitos, estes foram caracterizados via técnicas de Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Ângulo de Contato (AC), além de ensaios mecânicos de tração, ensaios térmicos de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios reológicos nos regimes oscilatórios e estacionário. Tais

3.5.1 Caracterização dos nanocompósitos - análises de superfície

procedimentos foram realizados no Instituto de Pesquisas em Grafeno e Nanotecnologias – MackGraphe.

As técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ângulo de contato (AC) foram utilizadas para a caracterização do polímero puro roto-processado e dos nanocompósitos preparados com o intuito de obter informações sobre a dispersão, interação e morfologia da interface carga/matriz.

Para realização das análises de MO e AC, inicialmente foram prensados filmes dos nanocompósitos utilizando prensa hidráulica com aquecimento da Solab (modelo SL 12/20). Após a estabilização da temperatura da prensa em 275°C, cerca de 5,0 mg dos nanocompósitos ou do PETr foram adicionados entre as placas de prensagem que foram colocadas na prensa, onde foram mantidos por 4 minutos para fundição dos materiais. Em seguida, uma pressão de 5 toneladas foi aplicada e retirada por três vezes com o intuito de realizar a degasagem. Posteriormente, o material foi mantido por 3 minutos sob pressão de 5 toneladas, seguido de mais três aplicações de pressão e relaxação para degasagem. Por fim, as amostras foram mantidas novamente sob pressão de 5 toneladas por 3 minutos. Imediatamente após o procedimento de prensagem, as amostras foram retiradas e resfriadas com ar comprimido.

Microscopia Óptica (MO)

3.5.1.1

A análise de MO foi realizada nos filmes previamente prensados dos nanocompósitos (Item 3.5.1). O método foi adotado para observação de aglomerados, com o intuito de avaliar a morfologia da superfície dos materiais e verificar a influência da concentração e da funcionalização da carga no estado de dispersão com a matriz. As micrografias foram obtidas em 3 regiões diferentes da amostra utilizando o equipamento Nikon Eclipse LV100ND, com auxílio do software NIS- Element nos aumentos de 50x e 100x. Os tamanhos laterais das partículas foram obtidos por meio do software GwyddionTM.

3.5.1.2

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de MEV foram realizadas sobre as superfícies de fratura do PETr e dos nanocompósitos após os ensaios de tração. As superfícies foram inicialmente recobertas com ouro no equipamento metalizador Baltec modelo SCD 050, mantido sob pressão de 10 Pa para formação de vácuo durante 60 segundos.

Para realização dos testes, foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (modelo JEOL - JSM-7800F, incluindo: microamperímetro, sistema de geração de padrões nanométricos, sistema de microanálise por raios X), sob pressão de 0,1 Pa. As imagens foram obtidas em diferentes pontos, sendo variados a magnitude de ampliação e o diâmetro do feixe de elétrons.

Ângulo de Contato (AC)

Após secagem e limpeza das superfícies com ar comprimido, os materiais prensados foram avaliados em analisador de ângulo de contato da marca Krüss (modelo DSA 100B) em temperatura de 20°C. Foram utilizados dois líquidos diferentes com tensão superficial conhecidas: água e etileno glicol (EG) (Tabela 2). Após o alinhamento da mesa contendo a amostra, o líquido de referência foi gotejado e foram tomadas 20 medidas sequenciais, sendo este processo realizado em três pontos distintos. Os perfis das gotas com os ângulos de contato foram obtidos com o software Advance – Drop Shape (Krüss), sendo utilizado o melhor ajuste visual fornecido. A energia livre de superfície e as componentes dispersivas e polares foram então obtidas através do modelo matemático de Fowkes (1964).

Tabela 2 – Propriedades intrínsecas dos líquidos utilizados a 20°C

Substância	Componente dispersiva (N/m)	Componente polar (N/m)	Tensão superficial (N/m)
Água	21,8	51,0	72,8
Etileno glicol	29,0	19,0	48,0

Fonte: Good e Van Oss, 1992

3.5.2 Ensaios mecânicos

As propriedades mecânicas foram avaliadas com o objetivo de comparar os dados do polímero processado com os nanocompósitos produzidos. Deste modo, buscou-se obter uma análise da eficiência da inserção da nanopartícula nas propriedades finais do nanocompósitos, bem como um confronto com os resultados obtidos na etapa de avaliação da dispersão e distribuição das cargas na matriz polimérica. Para isso, foi realizado um ensaio de tração a partir de peças injetadas com dimensões de acordo com a norma ASTM D-638 (2010).

Inicialmente, os corpos de prova foram produzidos em injetora *Haake Minijet Pro* (*Thermofisher Scientific*). Foram utilizadas temperaturas do cilindro e do molde de 275°C e 60°C, respectivamente. A pressão de injeção foi ajustada em 350 bar e a de recalque em 280 bar. Após 48 horas em repouso, a medição dos corpos de prova foi realizada e os ensaios de tração foram realizados no equipamento Zwick/Roell Z100 com uma velocidade de ensaio constante de 1 mm/min.

As propriedades mecânicas foram então calculadas a partir dos dados de força normal e de alongação (variação no comprimento do corpo de prova produzido pelo carregamento sob tração) obtidos após o ensaio.

A tensão de tração nominal (σ) é dada pela razão entre a força normal de tração (F) e a área da seção transversal inicial do corpo de prova (A_0) (Equação 4). A resistência à tração nominal representa a tensão máxima sob tração que o corpo de prova suporta, podendo ocorrer no ponto de escoamento ou na ruptura. A alongação (ΔL) é dada pela subtração do comprimento da região útil do corpo de prova no momento da deformação (L) e o comprimento inicial da região útil (L_0) (Equação 5). A deformação (ε) é a razão entre a alongação e o comprimento inicial da região útil (L_0) (Equação 6). Tanto a deformação quanto a tensão podem ser expressas no ponto de escoamento e no ponto da ruptura. O módulo de Young ou de elasticidade em tração é dado pela razão entre a tensão de tração nominal e a deformação (Equação 7) na zona elástica do material. A tenacidade é a área total sob a curva tensão-deformação e é obtida por integração (CANEVAROLO JR, 2017).

$$\sigma \text{ (MPa)} = \frac{F}{A_0} \quad (4)$$

$$\Delta L = L - L_0 \quad (5)$$

$$\varepsilon \text{ (\%)} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (6)$$

$$E \text{ (MPa)} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (7)$$

3.5.3 Ensaios térmicos

As propriedades térmicas dos nanocompósitos foram investigadas por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC). O estudo das propriedades térmicas é essencial para determinar os parâmetros de processabilidade, avaliar as propriedades térmicas do polímero e analisar como a presença da carga influencia as propriedades do nanocompósito. Características como fração cristalina (x_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização a frio (T_{cf}), temperatura de cristalização (T_c) e entalpia de fusão (ΔH_f) foram obtidas por esta análise (CANEVAROLO JR., 2010).

Para tanto, foi utilizado o equipamento DSC-60 PLUS – Shimadzu operando em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Para medição do fluxo de calor, inicialmente foi realizado um ciclo de aquecimento de 25°C até 270°C com rampa de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

¹. A temperatura foi mantida em 270°C por 2 minutos para obtenção da isoterma. Em seguida, um ciclo de resfriamento de 270°C a 25°C foi realizado com rampa de -10°C·min⁻¹, mantendo por 2 minutos a temperatura em 25°C. Por fim, foi realizado um terceiro ciclo de aquecimento de 25°C até 270°C com rampa de 10°C·min⁻¹. A massa de amostra usada foi de cerca de 13,5 mg.

A fração cristalina foi calculada utilizando a Equação 8 (KONG; HAY, 2002; ALSHAMMARI *et al.*, 2019; MOKHOTHU *et al.*, 2019).

$$x_c(\%) = \left(\frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{\Delta H_f^\circ \times (1 - w_c)} \right) \times 100 \quad (8)$$

em que ΔH_f é a entalpia de fusão, ΔH_{cf} é a entalpia de cristalização à frio, ΔH_f° é o calor de fusão padrão para um material completamente cristalino (para o PET é de 140 J·g⁻¹) e w_c é fração mássica da carga.

3.5.4 Ensaios reológicos

Um estudo reológico foi realizado nos regimes oscilatórios e estacionário (rotacional) a fim de se compreender as propriedades de fluxo dos nanocompósitos obtidos (BRETAS; D'AVILA, 2000).

Os testes foram realizados em reômetro rotacional Anton Paar MCR 702. Foram utilizadas geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, distância entre as placas (gap) de 1 mm e atmosfera inerte (N₂). Inicialmente, para determinação da temperatura de trabalho, uma varredura de temperatura foi realizada, variando de 280°C até 220°C com deformação de 3% e frequência angular de 1 rad·s⁻¹.

Nos ensaios em estado estacionário, as amostras foram inseridas entre duas placas com rotação na parte superior, ocasionando uma tensão de cisalhamento no material para medição da deformação resultante. Foram utilizadas taxa de cisalhamento variando entre 0,1 e 100 s⁻¹ e temperatura de 270°C para determinação da viscosidade (η) do PET e dos nanocompósitos (OLIVEIRA *et al.*, 2019b).

Nos testes oscilatórios, são aplicadas às amostras deformações que oscilam harmonicamente, decorrendo em uma resposta do material para determinação do módulo de armazenamento (G' - comportamento elástico) e de perda (G'' - comportamento viscoso) e viscosidade complexa (η^*).

Para determinação das condições iniciais do ensaio de cisalhamento em pequenas amplitudes, foram realizados testes com o PETr. Para tanto, os ensaios devem ser realizados na região de viscoelasticidade linear, ou seja, na região em que as propriedades viscoelásticas de G' , G'' , η^* são invariáveis com a deformação ou tensão. Para garantir que as amplitudes de tensões fossem suficientemente pequenas para que a resposta tivesse a mesma forma que a solicitada, foi realizado o teste de varredura de deformação de 0 a 10% com o PETr a 270°C, utilizando três frequências angulares (ω) distintas: 100 rad·s⁻¹, 1,0 rad·s⁻¹ e 0,1 rad·s⁻¹. Para avaliar se o material resiste ao tempo de ensaio sem degradar, foi realizado um teste de varredura no tempo por 2 horas com a deformação da faixa linear determinada no ensaio anterior e frequência angular de 0,1 rad·s⁻¹. Os ensaios de varredura de frequência, variando a frequência angular de 0,01 a 100 rad·s⁻¹, foram realizados com a deformação determinada no ensaio de varredura de deformação, sendo obtidos 21 pontos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos. A primeira parte aborda a caracterização das nanocargas com o intuito de observar diferenças nas características do OG3, OG6, OGF3 e OGF6, como resultado da variação no processo de síntese. A segunda etapa aborda a avaliação dos nanocompósitos com o objetivo de verificar a influência do tempo de oxidação, da funcionalização do óxido de grafeno e da concentração da nanocarga na compatibilização e na qualidade da dispersão destas na matriz e assim observar o efeito destes fatores nas propriedades do PET.

CARACTERIZAÇÃO DA NANOCARGA

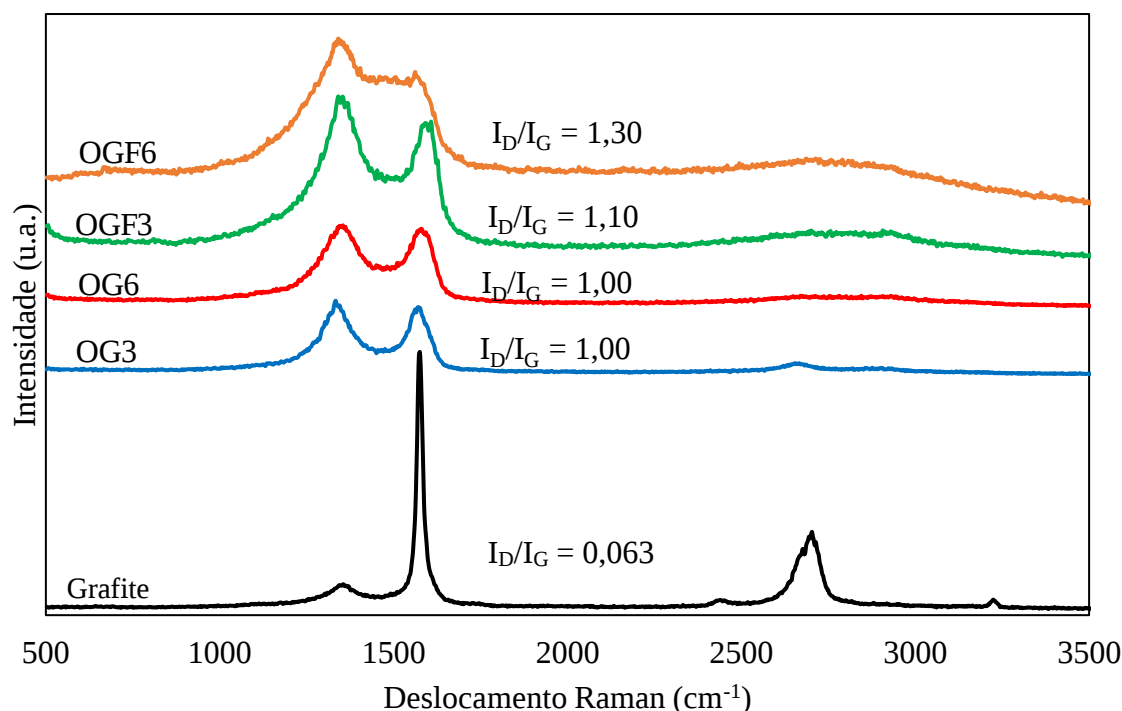
4.1

A caracterização do óxido de grafeno e dos óxidos de grafeno funcionalizados foi realizada utilizando as análises de espectroscopia Raman, difração de raios X, análise termogravimétrica e microscopia de força atômica.

4.1.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica bastante utilizada na diferenciação estrutural de materiais à base de carbono por meio de bandas características. As principais bandas são a G (aproximadamente 1598 cm^{-1}) e a D (aproximadamente 1360 cm^{-1}). A banda G indica a vibração no plano dos átomos de carbono sp^2 em uma rede hexagonal bidimensional e reflete a estrutura cristalina planar dos materiais de grafite/grafeno. Já a banda D está associada às vibrações dos átomos de carbono sp^3 do grafite e é referente à desordem na estrutura como defeitos e quebra de simetria. Assim, a razão entre as bandas D e G é um parâmetro importante, pois fornece informação a respeito do domínio da ordem ou de defeitos da estrutura (ALBERT, ABDULLAH, SHIROSHAKI; 2018, MUNIYALAKSHMI, SETHURAMAN, SILAMBARASAN; 2019). Além destas, a banda 2D é importante por refletir a estrutura de empilhamento das folhas de grafeno ao longo do eixo perpendicular ao plano basal (OLIVEIRA *et al.*, 2019a). Os espectros Raman para o grafite e para os nanomateriais obtidos são mostrados na Figura 12.

Figura 12 - Espectro Raman e razão I_D/I_G para o grafite, óxidos de grafeno e óxidos de grafeno funcionalizados



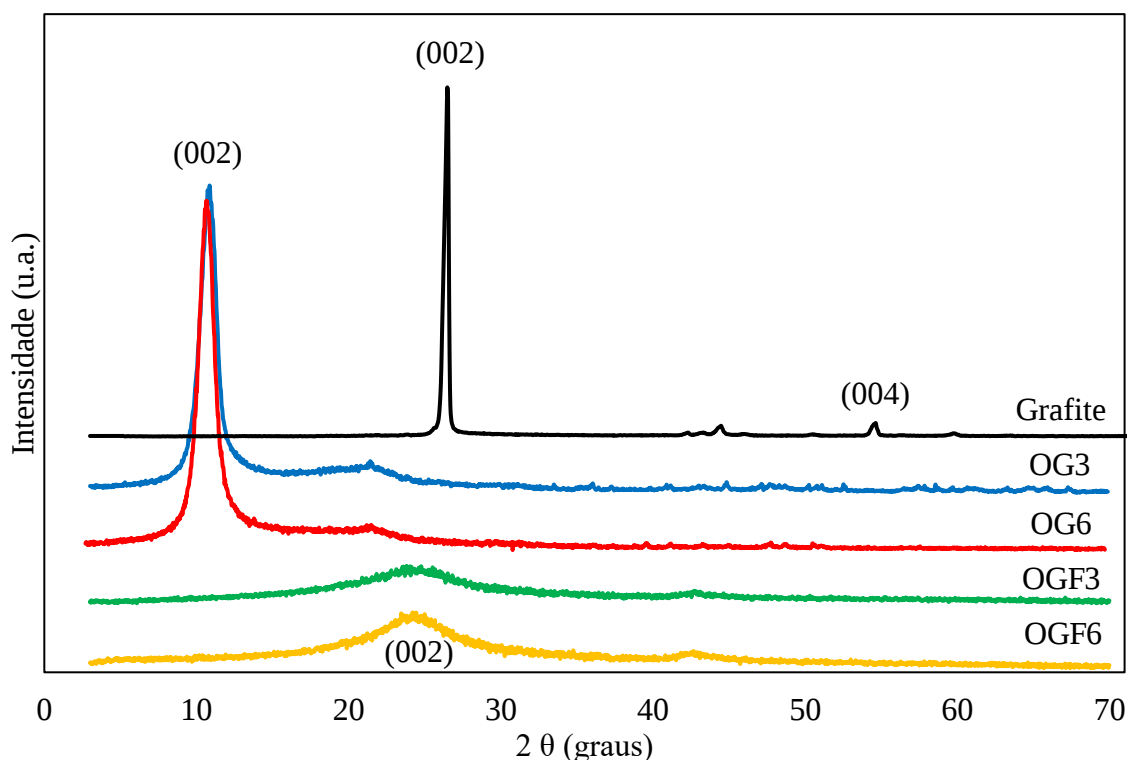
Fonte: a autora, 2020

Ao comparar o espectro das nanocargas OG3, OG6, OGF3 e OGF6 com grafite, percebe-se que há uma redução na banda G e uma intensificação na amplitude da banda D. Consequentemente, enquanto o material de partida apresentou uma razão I_D/I_G de 0,063, os óxidos de grafeno OG3 e OG6 exibiram uma razão de 1,0 e os materiais funcionalizados OGF3 e OGF6 de 1,1 e 1,3 respectivamente. Tais efeitos são associados ao aumento do grau de desordem da estrutura, resultado dos processos de oxidação e de funcionalização que levam à formação de defeitos pela introdução de grupos funcionais e ao aumento do número de carbonos com hibridização sp^3 em relação à sp^2 (MA *et al.*, 2018).

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X (DRX) permite a identificação das fases cristalinas. O grafite apresenta difração do plano (002) com um pico estreito e acentuado à 26° (correspondendo a uma distância interplanar das camadas do grafite de aproximadamente 0,34 nm), e do plano (004) com pequeno pico à 55° (FATHY *et al.*, 2016). Os espectros de DRX dos nanomateriais estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Curvas de DRX das nanocargas OG3, OG6, OGF3 e OGF6



Fonte: a autora, 2020

Conforme a Figura 13, as curvas do OG3 e do OG6 apresentaram em relação ao pico característico do grafite um alargamento e um deslocamento no plano (002) para 10,9° e 10,8° respectivamente, o que corresponde a uma distância entre camadas de cerca de 0,81 e 0,82 nm, conforme a Lei de Bragg (ALADEKOMO; BRAGG, 1990). Assim, o grau de desordem do OG evidenciado pela razão I_D/I_G na análise de espectroscopia Raman (Item 4.1.1) é confirmado pelo aumento da distância interplanar resultante da introdução de grupos oxigenados. A maior distância interplanar do OG6 em comparação ao OG3 é associada ao maior tempo de oxidação (6 horas), que leva a um teor mais elevado de grupos oxigenados entre as camadas (HIRATA *et al.*, 2004; FARIA *et al.*, 2018). Além disso, houve o aparecimento do pico em 21,8° para o OG3 e em 21,5° para o OG6. Tal mudança é atribuída à oxidação incompleta do material, ou seja, o tempo e/ou as condições de reação não foram suficientes para oxidar 100% das camadas do grafite (ENAYATI *et al.*, 2019).

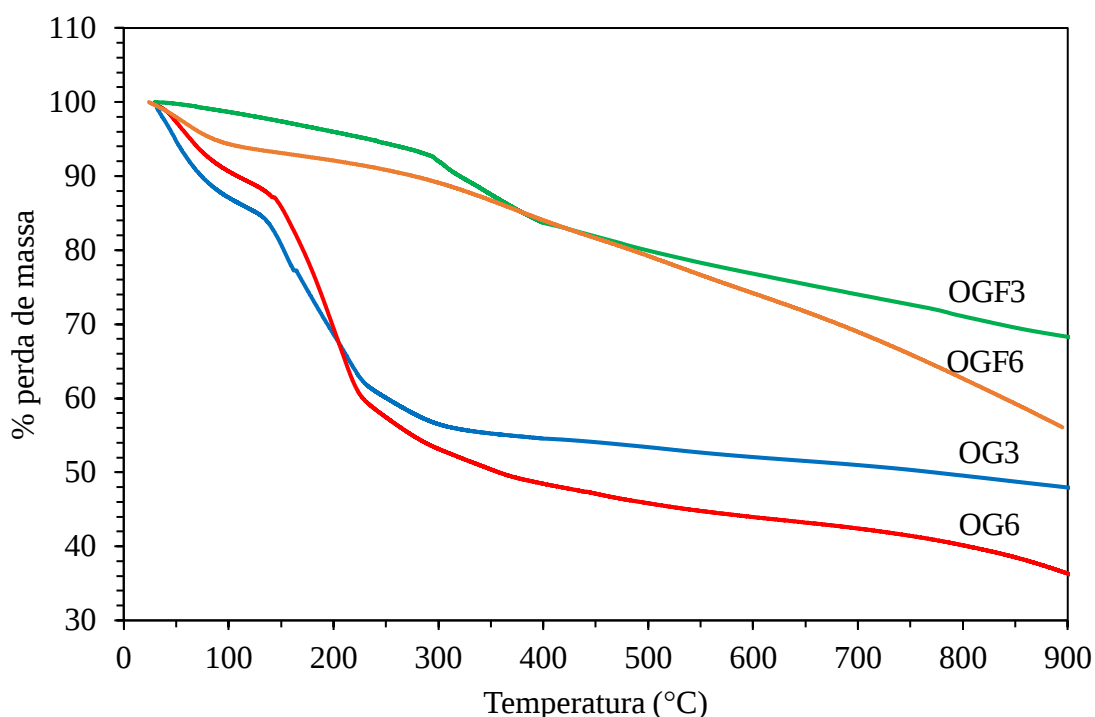
Já para as nanopartículas de OG funcionalizadas, houve o desaparecimento do pico na faixa de 10 ~11° resultante da redução do OG por temperatura durante o processo solvotérmico de funcionalização (MA *et al.* 2018). Além disso, o plano (002) apresentou picos alargados e deslocados para 25°, que são resultantes de uma distância entre camadas de cerca de 0,36 nm, o que é atribuído tanto ao aumento da desordem do OGF em comparação ao grafite original

como à maior tendência do OGF a formar aglomerados em meio aquoso em comparação ao OG.

O OG apresenta grupos oxigenados que facilitam sua dispersão em água, entretanto com a funcionalização, os grupos oxigenados são reduzidos pela elevada temperatura de reação. Assim, a dispersão do OGF em água é menor, resultando na formação de aglomerados, o que reduz a distância interplanar apesar do aumento da razão I_D/I_G em comparação com o grafite e com o OG.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA) A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada com o intuito de avaliar o efeito do aumento de temperatura no comportamento das nanopartículas. Conforme observado na Figura 14, para os óxidos de grafeno foram identificadas duas regiões de perdas de massa.

Figura 14 – Curvas de perda de massa em função da temperatura para as nanoestruturas OG3, OG6, OGF3 e OGF6, obtidas por Análise termogravimétrica



Fonte: a autora, 2020

A primeira região de perda de massa entre 30 e 130°C com 12% para o OG3 e 15% para o OG6 é associada à eliminação da umidade adsorvida no nanomaterial. A segunda região entre 150 e 350°C é atribuída à degradação térmica dos grupos oxigenados ($-OOH$, $-OH$) do plano

basal de grafeno (OLIVEIRA *et al.*, 2019b). Nesta segunda região, foi observada uma perda de massa de cerca de 25% para o OG3 e de 35% para o OG6, o que representa de forma comparativa o grau de oxidação desses materiais. Acima de 350°C, foi observada uma perda suave que pode ser resultante da degradação dos grupos oxigenados remanescentes (VACCHI *et al.*, 2016). O OG3 e o OG6 apresentaram uma perda de massa total de 53 e 67%, respectivamente.

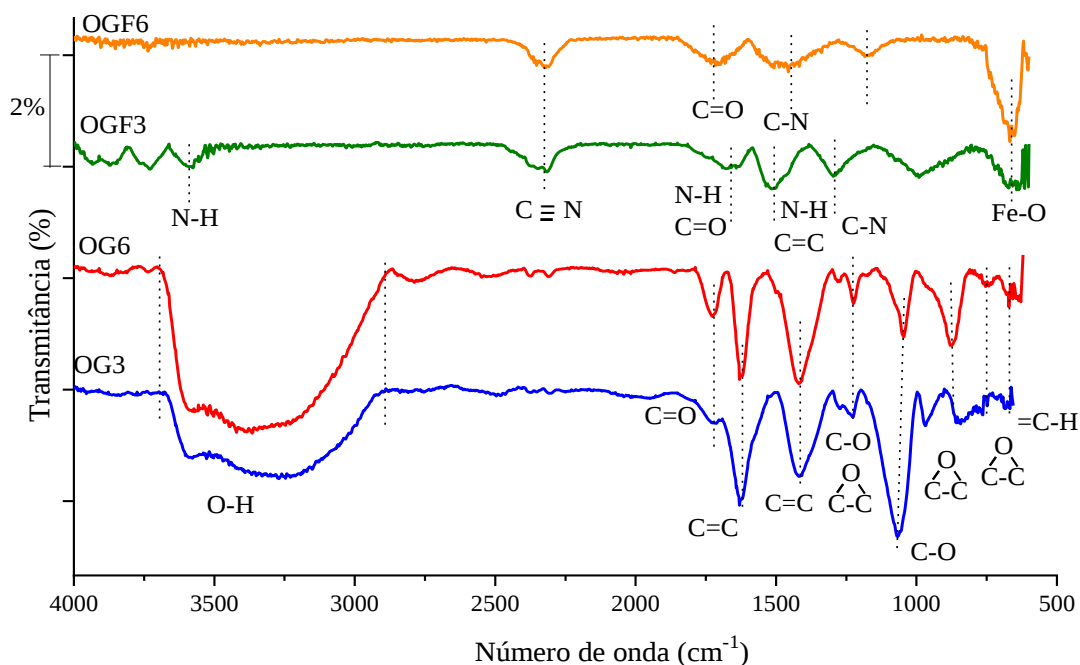
Para os nanomateriais funcionalizados, um comportamento de perda de massa diferente foi observado. Na primeira região (30°C à 130°C), associada à presença de umidade, foram observados menores percentuais de perdas (2% e 6% para o OGF3 e OGF6, respectivamente), o que indica um caráter mais hidrofóbico após a funcionalização. Na região que foi associada à decomposição dos grupos oxigenados para os OG (150 e 350°C), foram observados baixos percentuais de perda de massa (13% para o OGF3 e 9% para o OGF6) em comparação ao OG3 e OG6. Tal comportamento pode ser associado à redução térmica dos grupos oxigenados durante a reação de funcionalização, conforme observado na análise de DRX (Item 4.1.2). Por outro lado, uma perda de massa suave e gradativa foi observada a partir de 300°C, que pode estar relacionada à degradação dos grupos nitrogenados presentes (SHANMUGHARAJ *et al.* 2013). Os óxidos de grafeno funcionalizados apresentaram uma perda de massa total (34% para o OGF3 e 44% para o OGF6) inferior aos materiais não funcionalizados. A maior resistência à degradação térmica observada está relacionada com a presença da magnetita no óxido de grafeno funcionalizado, que confere estabilidade térmica ao nanomaterial (HATEL *et al.*, 2018; RAHMAN *et al.*, 2018).

4.1.4 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi empregada para obter evidências sobre os grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. Os espectros FTIR para o OG3, OG6, OGF3 e OGF6 são apresentados na Figura 15. As nanopartículas OG3 e OG6 apresentaram uma larga banda em duplete entre 2875 e 3680 cm^{-1} . Tal banda pode ser atribuída ao estiramento O-H da ligação intermolecular de hidrogênio presente nos ácidos carboxílicos e nas frações de hidroxila do OG, bem como pela banda de absorção do estiramento O-H livre (sem ligação de hidrogênio). A presença de anéis aromáticos é identificada pelos picos em 1620 e 1415 cm^{-1} referentes à absorção de estiramento C=C, bem como pelo dobramento fora do plano que ocorre em 675 cm^{-1} . Já os picos 1230 e 1053 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento da ligação C-O do grupo éter, enquanto o pico 1230 cm^{-1} também é associado ao grupo fenol. Os grupos epóxi

foram identificados pela presença de um pico fraco em 1274 cm^{-1} juntamente com duas bandas de deformação em 880 (assimétrica) e 750 cm^{-1} (simétrica) (PAVIA *et al.*, 2010; KHALIL, 2016; MEHDINIA, HEYDARI, JABBARI; 2020).

Figura 15 – Espectros de FTIR para as nanoestruturas OG3, OG6, OGF3 e OGF6



Fonte: a autora, 2020

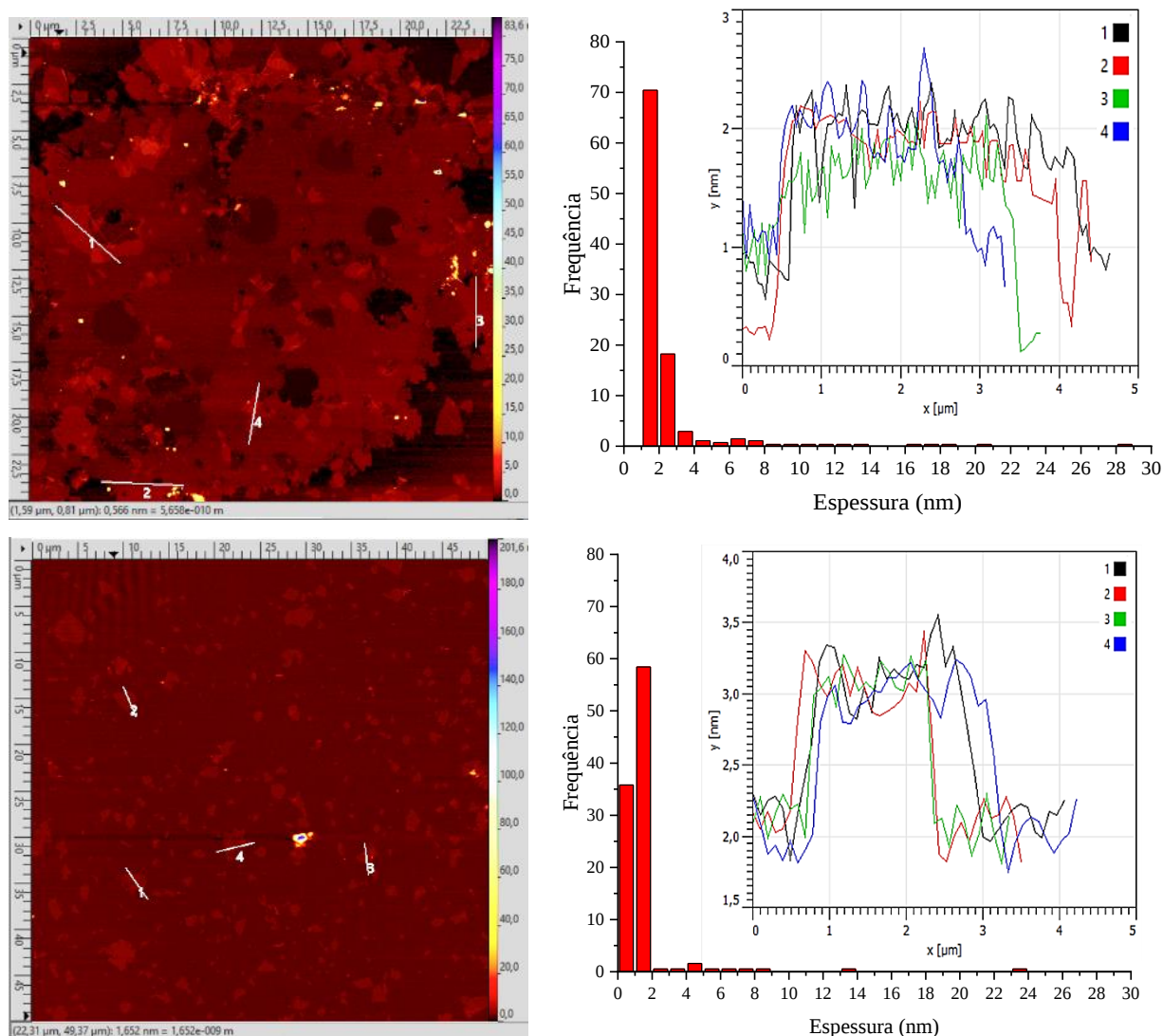
Os materiais funcionalizados, por sua vez, não apresentaram picos expressivos nas regiões dos grupos funcionais oxidados, confirmando a redução térmica do material durante a funcionalização observada nas análises de DRX e TGA. Tanto o OGF3 quanto o OGF6 apresentaram absorção em 2290 cm^{-1} , que pode ser associada ao estiramento da ligação $\text{C}\equiv\text{N}$. Já o pico em 630 cm^{-1} corresponde ao Fe-O oriundo da magnetita, bem como à presença de monossbstituintes nos anéis aromáticos (SOLOMONS; FRYHLE *et al.*, 2009; MEHDINIA; HEYDARI; JABBARI, 2020).

O OGF3 apresentou picos em 3577 e em 1506 cm^{-1} , os quais são característicos de vibrações N-H de amins secundárias estiramento e de dobramento, respectivamente. Este nanomaterial também apresentou uma absorção de estiramento C-N em 1299 cm^{-1} , característico de amins aromáticas. Já o pico em 1660 é associado ao estiramento da ligação C=O presente em amidas terciárias. O OGF6 apresenta picos em 1435 e 1690 cm^{-1} , que indicam a presença de amidas terciárias pelo estiramento da ligação C=O e da ligação C-N, respectivamente (SOLOMONS; FRYHLE *et al.*, 2009; PAVIA *et al.*, 2010; BALDOVINO *et*

al., 2016). Provavelmente o maior tempo de oxidação do OG6 favoreceu a formação de ácidos carboxílicos que consequentemente resultaram na maior formação de amidas do OGF6.

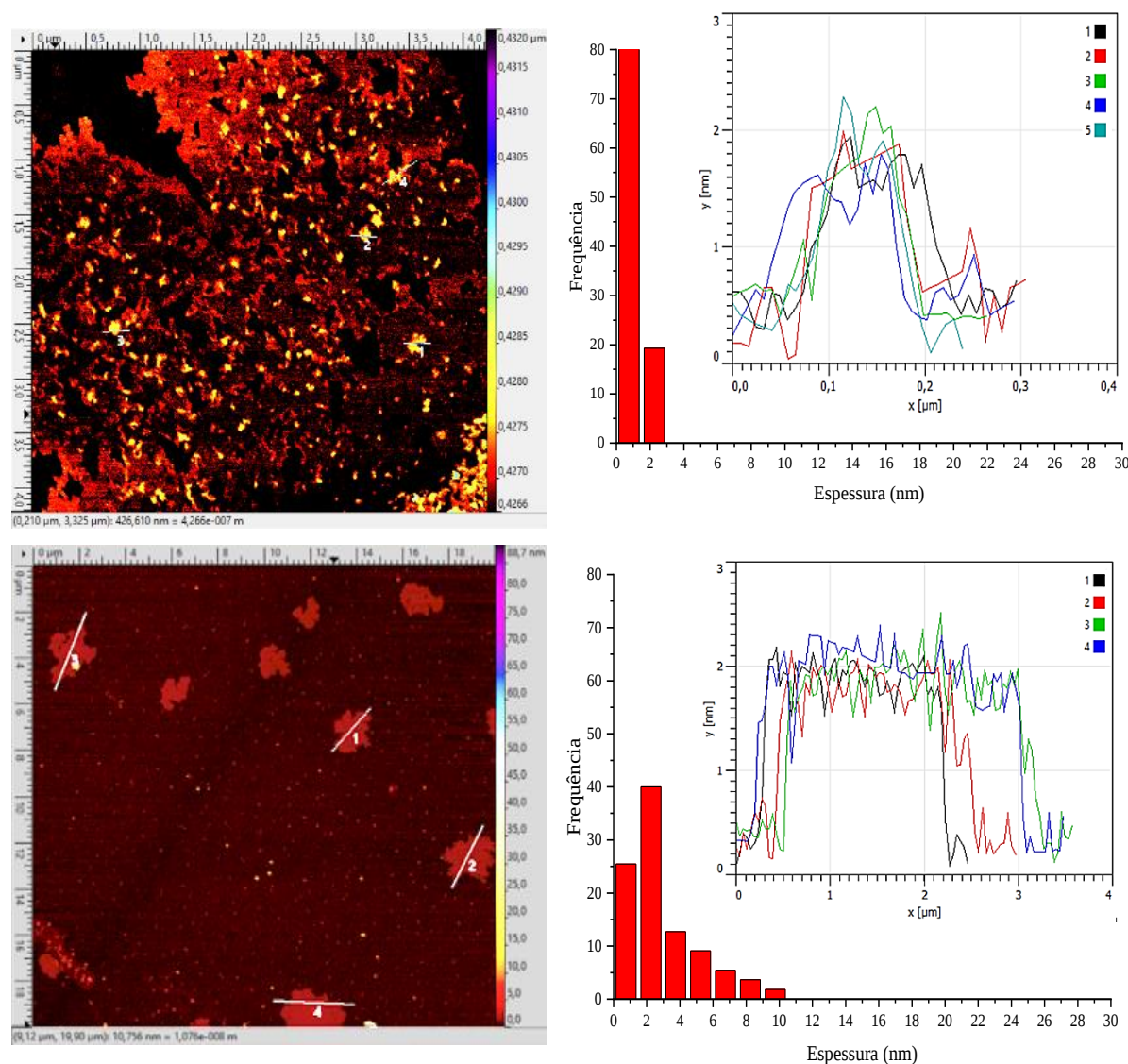
O mapeamento topográfico das amostras de OG e OGF obtido pela análise de Microscopia de Força Atômica (AFM), bem como as medições das características morfológicas das partículas feitas a partir do software GwyddionTM são apresentados nas Figuras 16 e 17.

Figura 16 – Imagens topográficas de AFM, Histograma de frequência (%) em função da espessura das camadas (nm) e tamanhos de perfis múltiplos AFM (y - em nm versus x - em μm) para as amostras de OG3 (a) e OG6 (b)



Fonte: a autora, 2020

Figura 17 – Imagens topográficas de AFM, Histograma de frequência (%) em função da espessura das camadas (nm) e tamanhos de perfis múltiplos AFM (y - em nm versus x - em μm) para as amostras de OGF3 (a) e OGF6 (b)



Fonte: a autora, 2020

A partir das imagens da Figura 16 é possível observar diferenças de altura e de formato entre as partículas, resultado de distintas condições de obtenção dos materiais. Cerca de 90% das partículas do OG3 apresentam espessura entre 1 e 4 nm, com média de 2,63 nm. As partículas de OG6 mostraram uma menor espessura, com mais de 90% das partículas entre 0 e 2 nm e média de 1,99 nm. Tal resultado pode estar associado ao maior tempo de oxidação do OG6, que levou à formação de grupos oxigenados conforme indicado na análise de TGA (Item 4.1.3). Consequentemente, a adição dos grupos funcionais aumenta a distância entre as camadas do grafite, o que facilita o processo de esfoliação do óxido de grafite por ultrassom (HIRATA *et al.*, 2004; FARIA *et al.*, 2018).

O OGF3 apresentou uma altura média de 2,47 nm, enquanto o OGF6 apresentou uma maior tendência a formar aglomerados, com cerca de 90% das partículas com espessura abaixo de 7 nm e média de 3,50 nm (Figura 17). Tais resultados são indicativos da eficácia da funcionalização, visto que o reempilhamento destas nanopartículas é atribuído ao aumento das forças de interação resultante da adição dos grupos amina, através de forças de van der Waals e empilhamento π - π (ALZATE-CARVAJAL *et al.*, 2016; CALIMAN *et al.*, 2018).

Com a distância interplanar obtida na análise de DRX e a espessura avaliada pelo teste de AFM, foi possível estimar que as amostras de OG3, OG6, OGF3 e OGF6 apresentaram uma média de 3, 2, 7 e 10 camadas, respectivamente. As partículas apresentaram ainda um tamanho lateral médio de 4000 nm. Os materiais obtidos são de poucas camadas, portanto, de escala bidimensional, o que permite classificar como OG ou OGF multicamadas (mOG3, mOG6, mOGF3 e mOGF6). Além disso, a maior distância interplanar e a maior perda de massa observada pela análise termogravimétrica apresentadas pelo OG6 em comparação ao OG3 confirmam que o maior tempo de reação resultou num aumento do grau de oxidação do material.

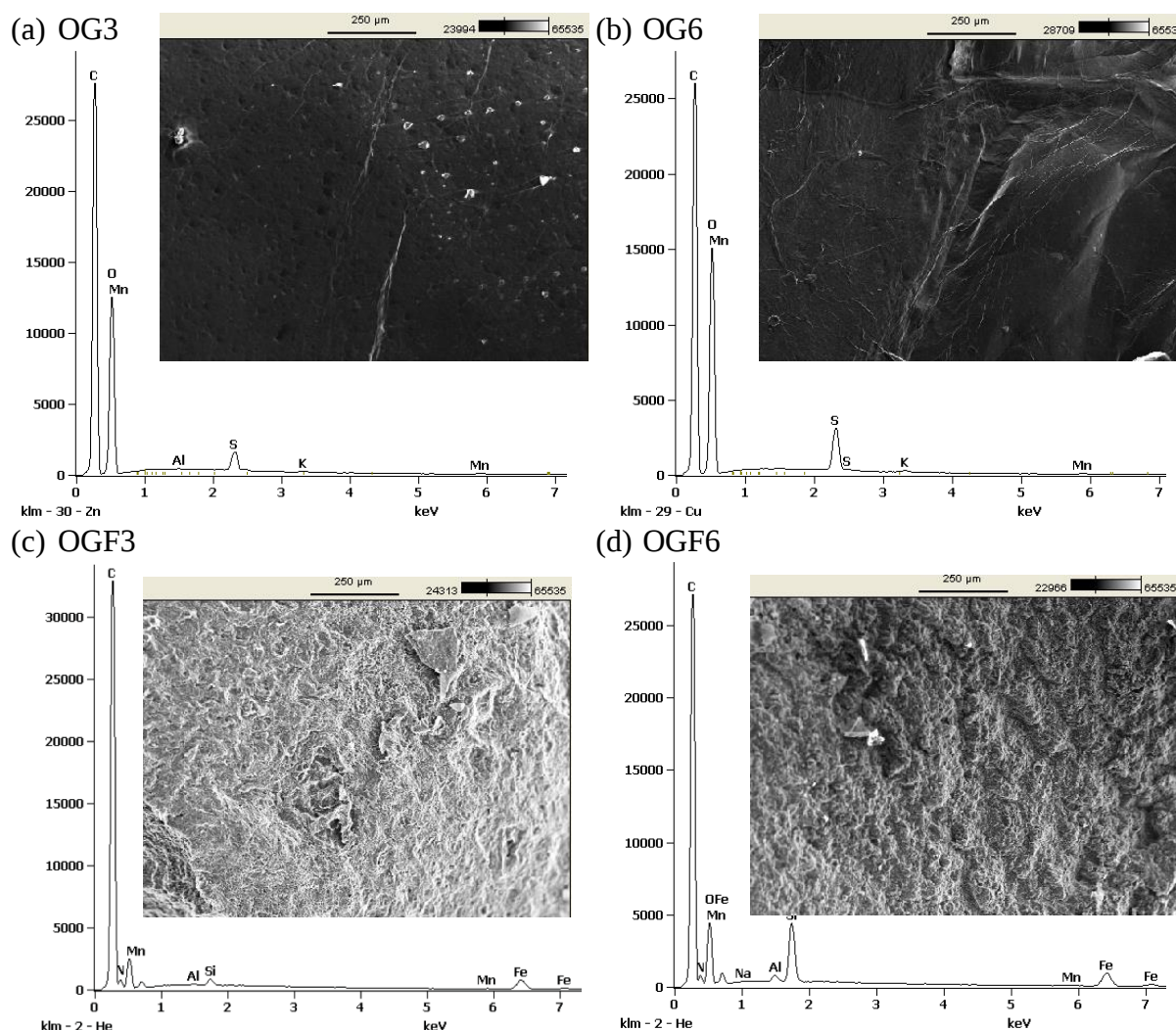
4.1.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

As micrografias e os respectivos espectros de EDS das amostras de OG3, OG6, OGF3 e OGF6 são apresentados na Figura 18 e as composições mássicas dos elementos estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição e fração mássica (%) dos elementos presentes nas amostras de OG3, OG6, OGF3 e OGF6 obtidas por análise de EDS				
Elementos	Fração em massa (%)			
	OG3	OG6	OGF3	OGF6
C	69,62	66,34	93,22	89,44
O	28,78	31,17	ND	ND
S	1,09	2,17	0,42	ND
K	0,12	0,13	ND	ND
Mn	0,34	0,19	0,30	0,34
Al	0,06	ND	0,07	0,3
Fe	-	-	5,99	6,67
N	-	-	ND	ND
Na	-	-	ND	0,18

Fonte: a autora, 2020

Figura 18 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura e espectros de espectroscopia por energia dispersiva do OG3 (a), OG6 (b), OGF3 (c) e OGF6 (d)



Fonte: a autora, 2020

Ao comparar as imagens, é possível encontrar variações na morfologia dos materiais. O OG3 apresentou pontos mais opacos, o que pode ser resultado da maior dificuldade na esfoliação em virtude do menor tempo de oxidação. Isto concorda com as imagens de AFM (Item 4.1.5), tendo em vista que o OG3 apresentou uma espessura de camada média maior em comparação ao OG6. O OG6 apresentou uma morfologia mais flexível como resultado do maior tempo de oxidação, evidenciada pela presença de dobras na estrutura (FARIA *et al.*, 2018).

As modificações na superfície do OGF3 e do OGF6 podem ser facilmente observadas, pois as amostras apresentaram uma aparência mais rugosa e ondulada. Além disso, não é possível identificar partículas segregadas, o que indica que a funcionalização com os grupos amina e magnetita ocorreu de forma homogênea no material (SHAKEEL *et al.*, 2019).

A Tabela 3 contém as frações mássicas dos elementos presentes nos nanomateriais obtidas por análise de EDS. As amostras de OG3 e de OG6 apresentam teores de carbono e de oxigênio, além de pequenas frações de enxofre, potássio e manganês oriundos dos reagentes ácido sulfúrico e permanganato de potássio. Pode-se notar que o OG6 apresenta um teor maior de oxigênio, o que indica que o maior tempo de reação durante a síntese do material resultou num maior grau de oxidação. Com a funcionalização dos óxidos de grafeno, fica evidente que houve uma redução térmica dos grupos oxigenados do material, pois não foram observados teores de oxigênio dentro do limite de detecção do equipamento. Além disso, também se observa a presença de ferro, oriundo da magnetita. Já a presença de nitrogênio não foi detectada tendo em vista a menor sensibilidade do método para identificação de elementos de baixo número atômico ($z < 11$) em baixa concentração, bem como pelo efeito de matriz que dificulta a construção de uma curva de calibração para o nitrogênio (GAZULLA *et al.*, 2013; GOLDSTEIN *et al.*, 2003 *apud* PINÃO *et al.*, 2015).

PROPRIEDADE DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2

Os nanocompósitos foram avaliados por meio de caracterização superficial, como também por ensaios mecânicos de tração, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaios reológicos nos regimes oscilatórios e estacionário.

4.2.1 Caracterização dos nanocompósitos - análises de superfície

4.2.1.1 As técnicas de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica foram utilizadas para avaliar a dispersão das nanopartículas nos nanocompósitos obtidos.

Microscopia óptica (MO)

O estado de dispersão das partículas foi investigado pela observação da presença de aglomerados nos materiais por meio da análise de Microscopia Óptica (MO). Em virtude do limite de detecção da técnica, foram contabilizadas partículas com tamanho lateral mínimo de 0,38 μm . As Figuras 19 e 20 apresentam as imagens obtidas por MO (nas quais as cargas aparecem como pontos pretos) e os histogramas de frequência do tamanho lateral das partículas nas amostras. Os dados de tamanho lateral máximo e médio e a contagem total obtidos para cada amostra estão descritos na Tabela 4.

A partir da comparação dos gráficos para o PET/OG3 (Figura 19 - a, b, c) e dos dados da Tabela 4, foi possível identificar um aumento na frequência de aglomerados e no tamanho lateral máximo e médio das partículas com o aumento da concentração da carga. Foi observado que o tamanho lateral máximo de aglomerados na amostra quase duplicou com a mudança da concentração de 0,1% para 0,2%. O mesmo comportamento foi observado para o PET/OG6 (Figura 19 - d, e, f), porém um aumento brusco já foi observado para a concentração 0,1% em relação a de 0,05%.

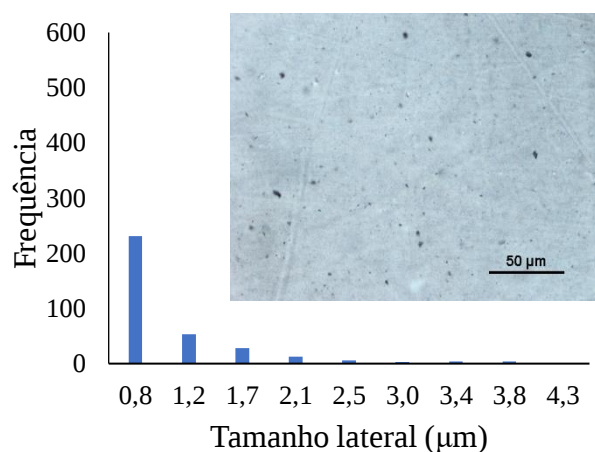
O tempo de oxidação dos óxidos de grafeno sintetizados também influenciou a dispersão das partículas. Pela comparação dos gráficos da Figura 19, foi possível identificar que os compósitos PET/OG6 apresentaram uma frequência maior de aglomerados que o PET/OG3 em todas as concentrações, bem como aglomerados de tamanhos laterais superiores, conforme indicado na Tabela 4. Assim, o resultado indica que a formação de um número maior de aglomerados durante o processamento pode estar associada ao aumento do teor de grupos oxigenados e de defeitos estruturais do OG6 resultantes do maior tempo de oxidação, conforme observado nas análises de TGA e MEV/EDS das nanocargas (Itens 4.1.3 e 4.1.6).

Os nanocompósitos reforçados com os nanomateriais funcionalizados também apresentaram partículas aglomeradas. De maneira similar aos nanomateriais de óxido de grafeno, o PET/OGF6 apresentou tendência à formação de mais agregados em relação ao PET/OGF3 (Figura 20). Para a concentração de 0,1%, foi observado que a quantidade de aglomerados do OGF6 aumentou 132% em comparação ao OGF3 (1037 e 447, respectivamente). Esta tendência pode estar relacionada com o OG6, material precursor do OGF6, pois os defeitos e os grupos oxigenados funcionam como sítios ativos para a funcionalização química (CHEE *et al.*, 2015). Desta forma, isto pode ter resultado num maior grau de funcionalização do OGF6 conforme também indica a análise de AFM (Item 4.1.5) e de MEV/EDS (Item 4.1.6). Consequentemente, o menor grau de dispersão na matriz durante o processamento pode ser resultante do aumento das forças de atração entre as nanopartículas.

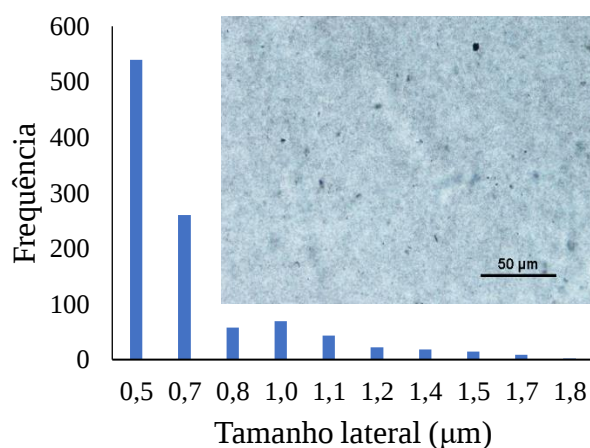
Embora a caracterização das nanocargas tenha indicado um maior nível de aglomerados para os óxidos de grafeno funcionalizados em relação aos respectivos materiais não funcionalizados (Item 3.4.5), foi observado que após o processamento dos nanocompósitos, em geral, os materiais funcionalizados apresentaram comportamento oposto. As menores frequências de agregados dos PET/OGF3 e PET/OGF6 indicam que a presença dos grupos amina e magnetita contribuiu para a obtenção de uma melhor dispersão no polímero, visto que a funcionalização quando escolhida adequadamente aprimora a interação entre a carga e a matriz pela formação de ligações covalentes (UYOR *et al.*, 2018).

Figura 19 - Imagem de microscopia óptica e frequência das partículas em função do tamanho lateral (μm) das partículas nas amostras: OG3 (a) 0,05%, (b) 0,1%, (c) 0,2%; OG6 (d) 0,05%, (e) 0,1%, (f) 0,2%

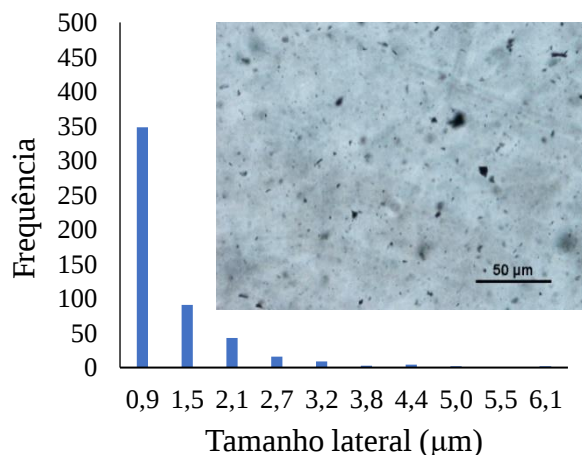
(a) PET/OG3 0,05%



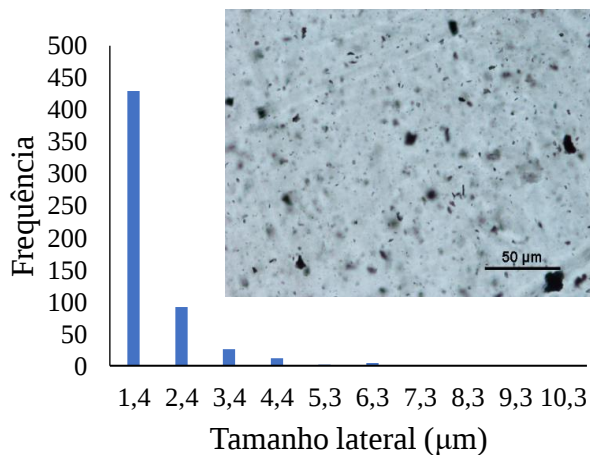
(d) PET/OG6 0,05%



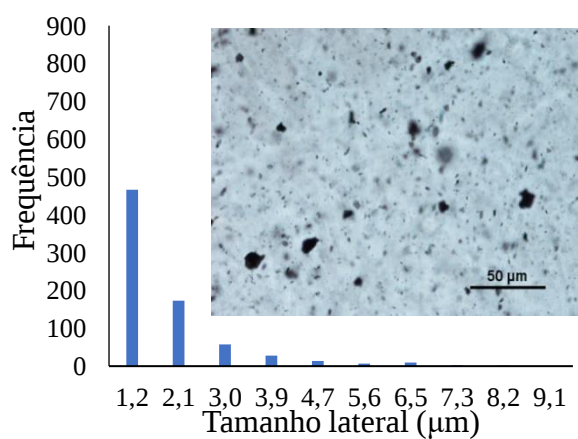
(b) PET/OG3 0,1%



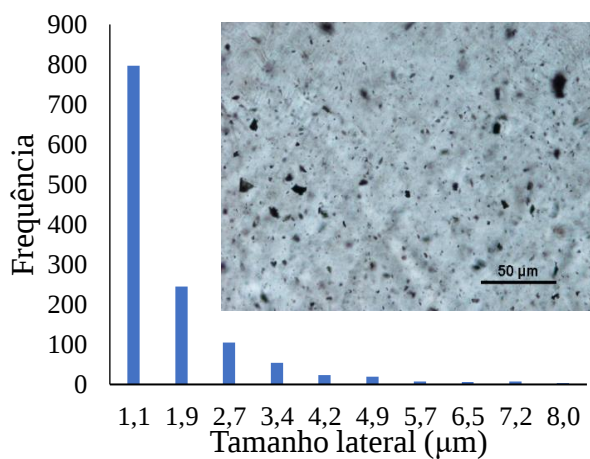
(e) PET/OG6 0,1%



(c) PET/OG3 0,2%



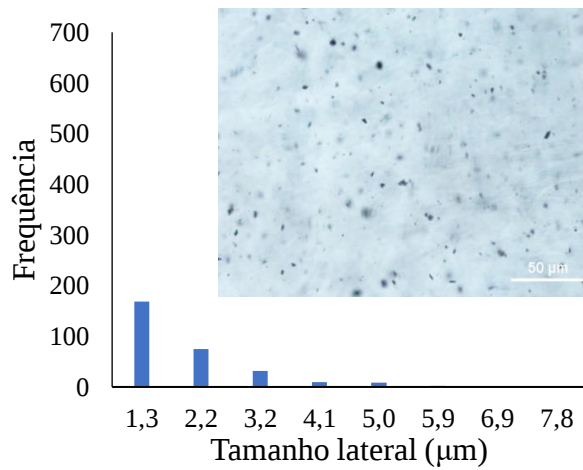
(f) PET/OG6 0,2%



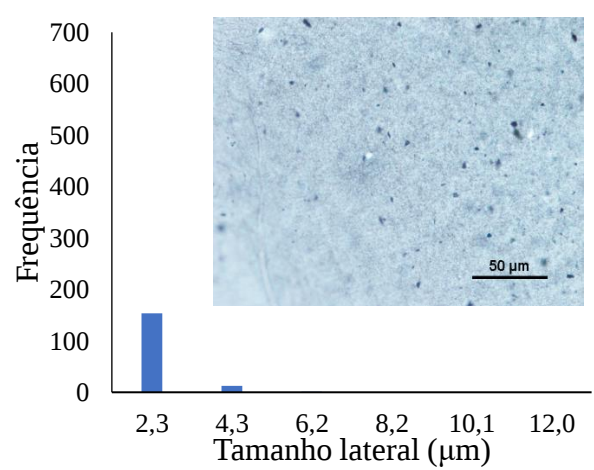
Fonte: a autora, 2020

Figura 20 – Imagem de microscopia óptica e frequência das partículas em função do tamanho lateral (μm) das partículas nas amostras: OGF3 (a) 0,05%, (b) 0,1%, (c) 0,2%; OGF6 (d) 0,05%, (e) 0,1%, (f) 0,2%

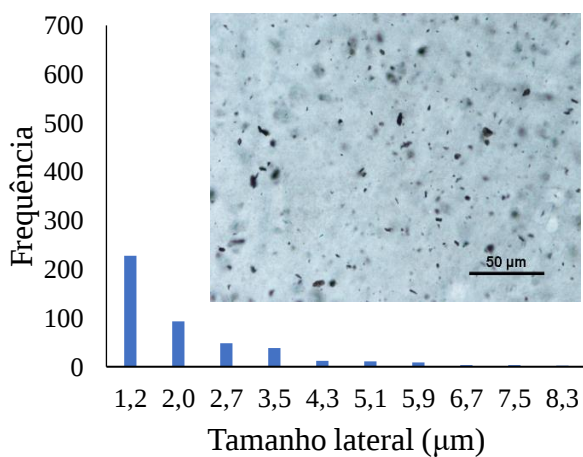
(a) PET/OGF3 0,05%



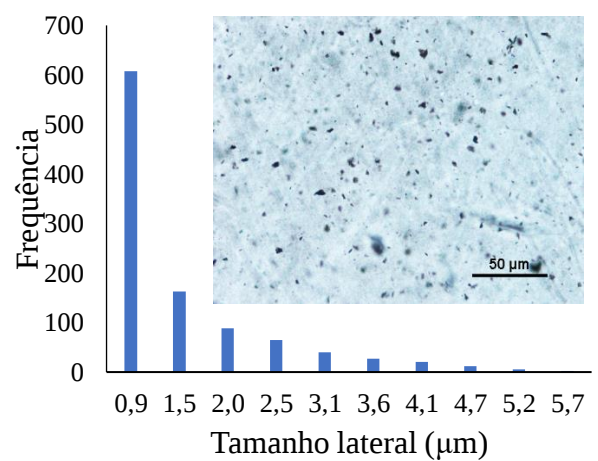
(d) PET/OGF6 0,05%



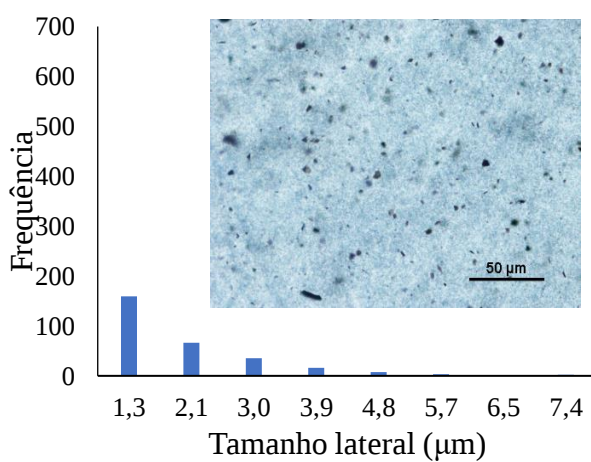
(b) PET/OGF3 0,1%



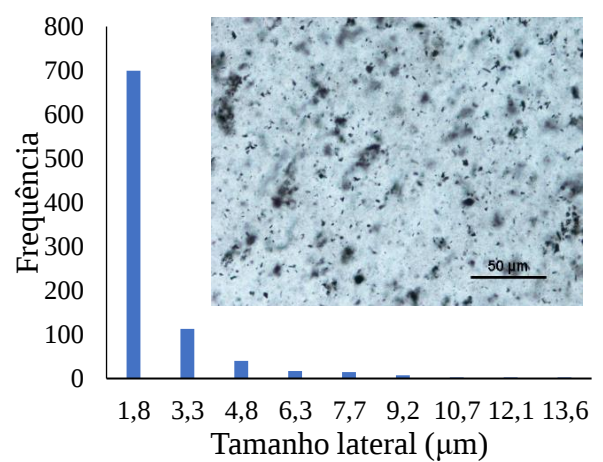
(e) PET/OGF6 0,1%



(c) PET/OGF3 0,2%



(f) PET/OGF6 0,2%



Fonte: a autora, 2020

Tabela 4 – Tamanhos laterais máximo e médio das partículas nos nanocompósitos observadas por meio das imagens de microscopia óptica e contabilizadas pelo software GwyddionTM

Material		Tamanho lateral (μm)		
		Máximo	Média	Contagem total
PET/OG3	0,05%	4,3	0,8	343
	0,10%	6,6	0,9	519
	0,20%	11,7	1,4	768
PET/OG6	0,05%	5,0	0,6	568
	0,10%	11,3	1,1	1067
	0,20%	13,3	1,3	1271
PET/OGF3	0,05%	7,8	1,4	297
	0,10%	8,3	1,6	447
	0,20%	7,4	1,4	288
PET/OGF6	0,05%	6,2	1,1	168
	0,10%	9,0	1,5	1037
	0,20%	22,4	1,5	900

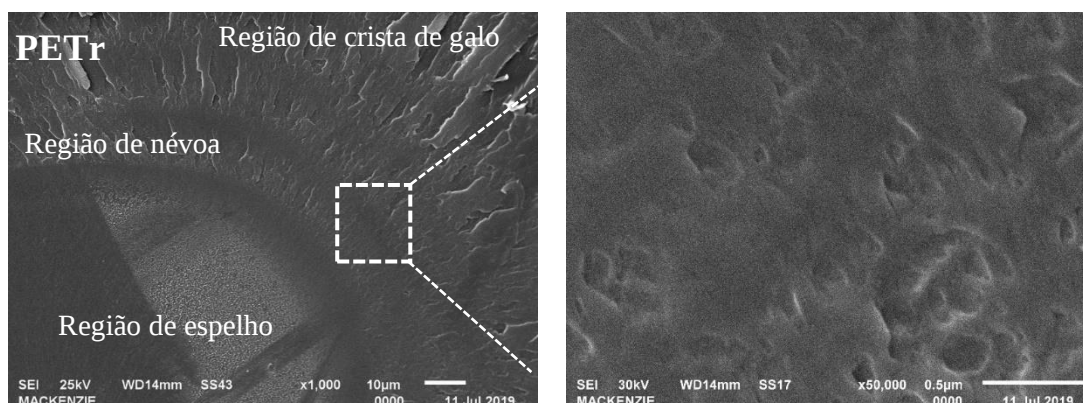
Fonte: a autora, 2020

Entretanto, vale ressaltar que a análise de microscopia óptica foi realizada em filmes prensados, podendo ocorrer variações de morfologia em relação à peça injetada utilizada nos ensaios de tração.

4.2.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

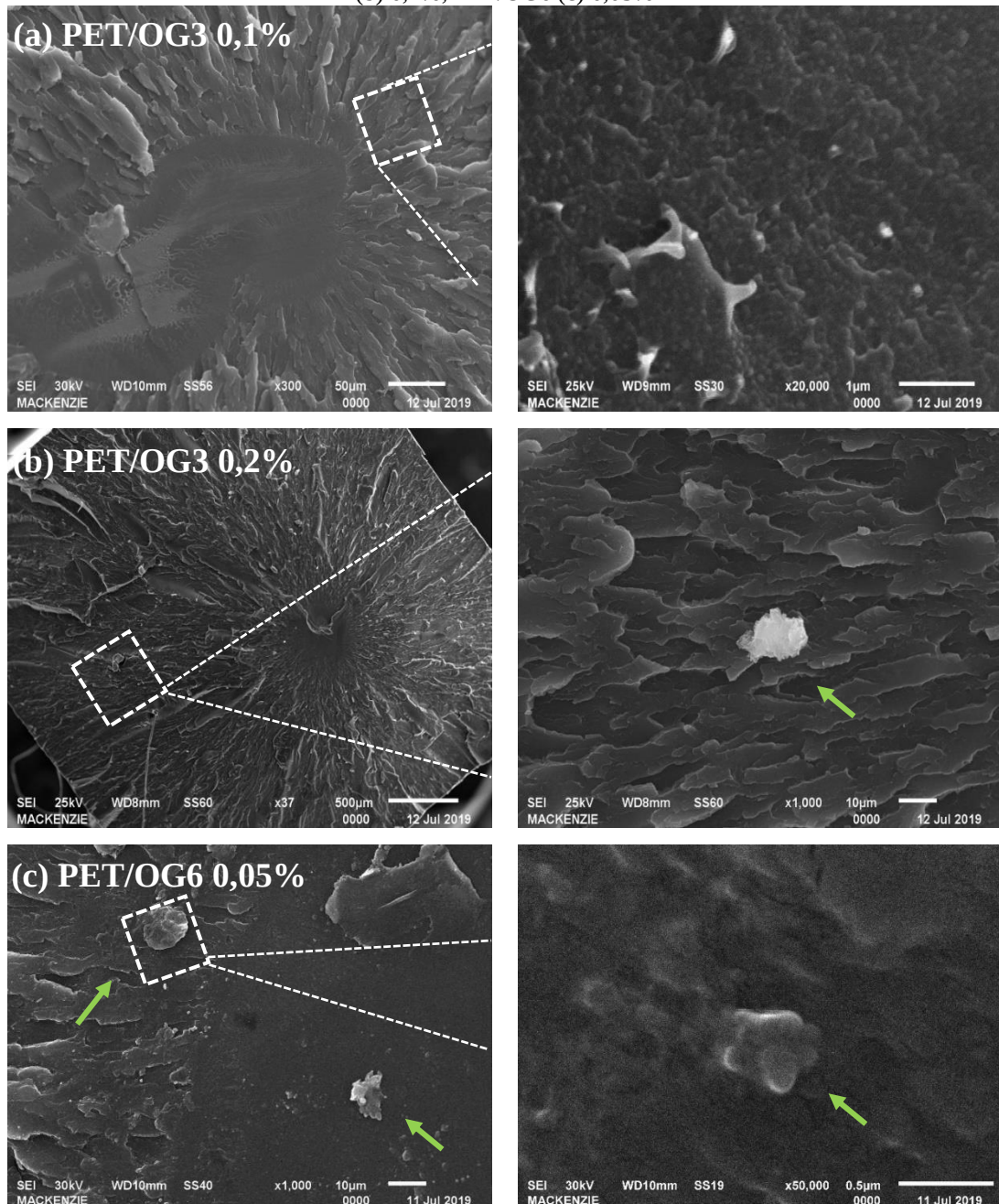
A morfologia das superfícies de fratura produzidas em ensaio de tração do PET e dos nanocompósitos foi investigada por meio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estão apresentadas nas Figuras 21, 22 e 23, bem como nas Figuras 1A e 2A (APÊNDICE A).

Figura 21 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o PETr



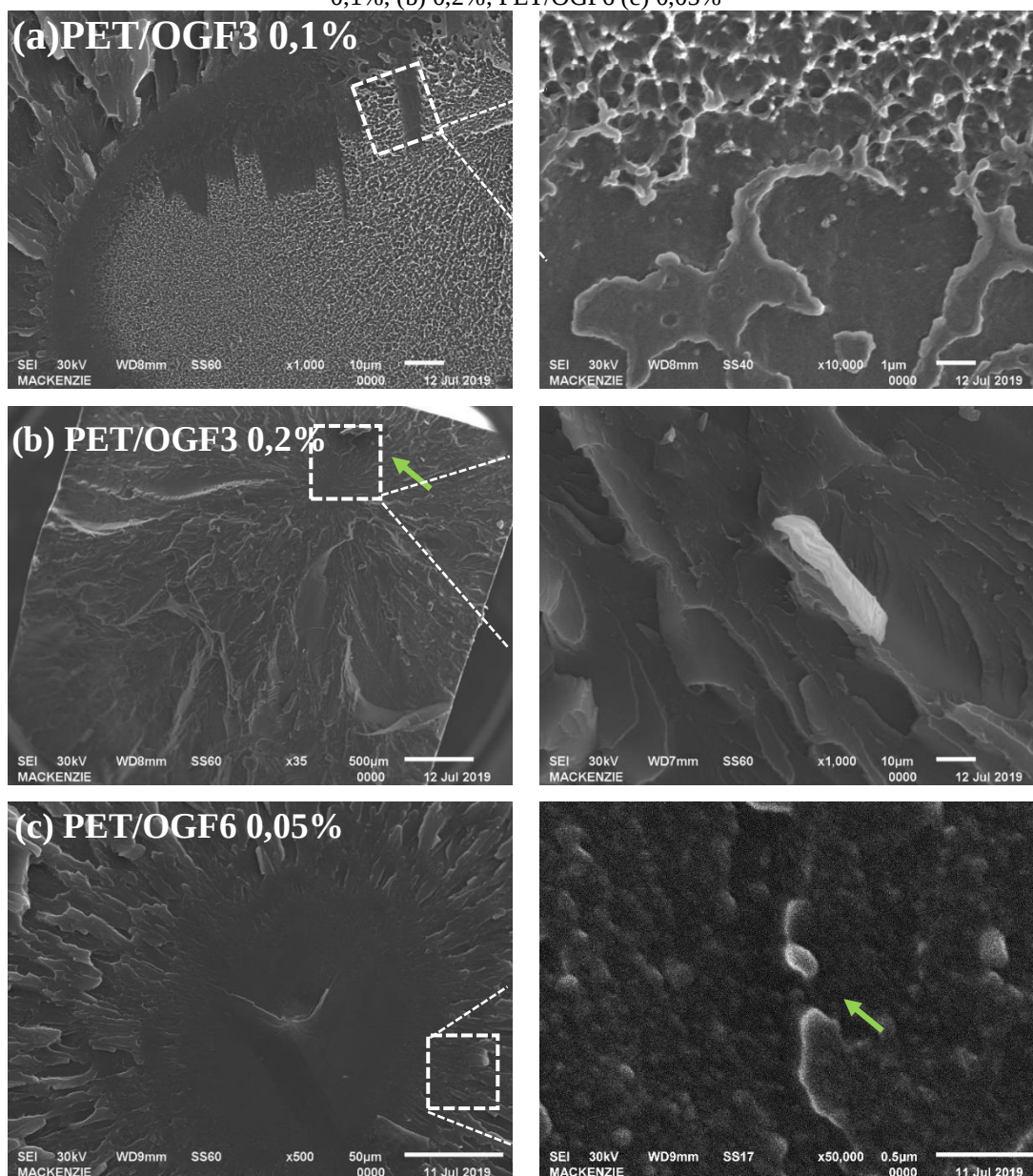
Fonte: a autora, 2020

Figura 22 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o PET/OG3 (a) 0,1%, (b) 0,2%; PET/OG6 (c) 0,05%



Fonte: a autora, 2020

Figura 23 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para o PET/OGF3 (a) 0,1%, (b) 0,2%; PET/OGF6 (c) 0,05%



Fonte: a autora, 2020

As micrografias indicam que as superfícies de fratura, em geral, apresentam características de fratura frágil, visto que a região central com aspecto liso e homogêneo é oriunda do crescimento lento da trinca, denominada de espelho. Em seguida, com o aumento da velocidade de propagação da trinca, surge uma região mais rugosa chamada de névoa. Por último, a região crista de galo é caracterizada pela alta velocidade de propagação da trinca que provoca elevada rugosidade e irregularidade (CAMPOS, 2014).

Embora exibam comportamentos similares, é possível observar pequenas variações entre a morfologia de fratura do PET e dos nanocompósitos, pois com a adição da carga, tem-

se uma superfície com aspecto mais rugoso. Além disso, para o PET/OG6 e PET/OGF6 foi observada uma maior tendência à formação de aglomerados conforme marcado pelas setas verdes, enquanto as concentrações de 0,05% e 0,1% o PET/OG3 e o PET/OGF3 apresentaram uma superfície homogênea dentro do limite de sensibilidade do método. Tal efeito concorda com a análise de MO (Item 4.2.1), sendo observado que o aumento da concentração da carga e do grau de oxidação resultaram numa dispersão piorada da carga.

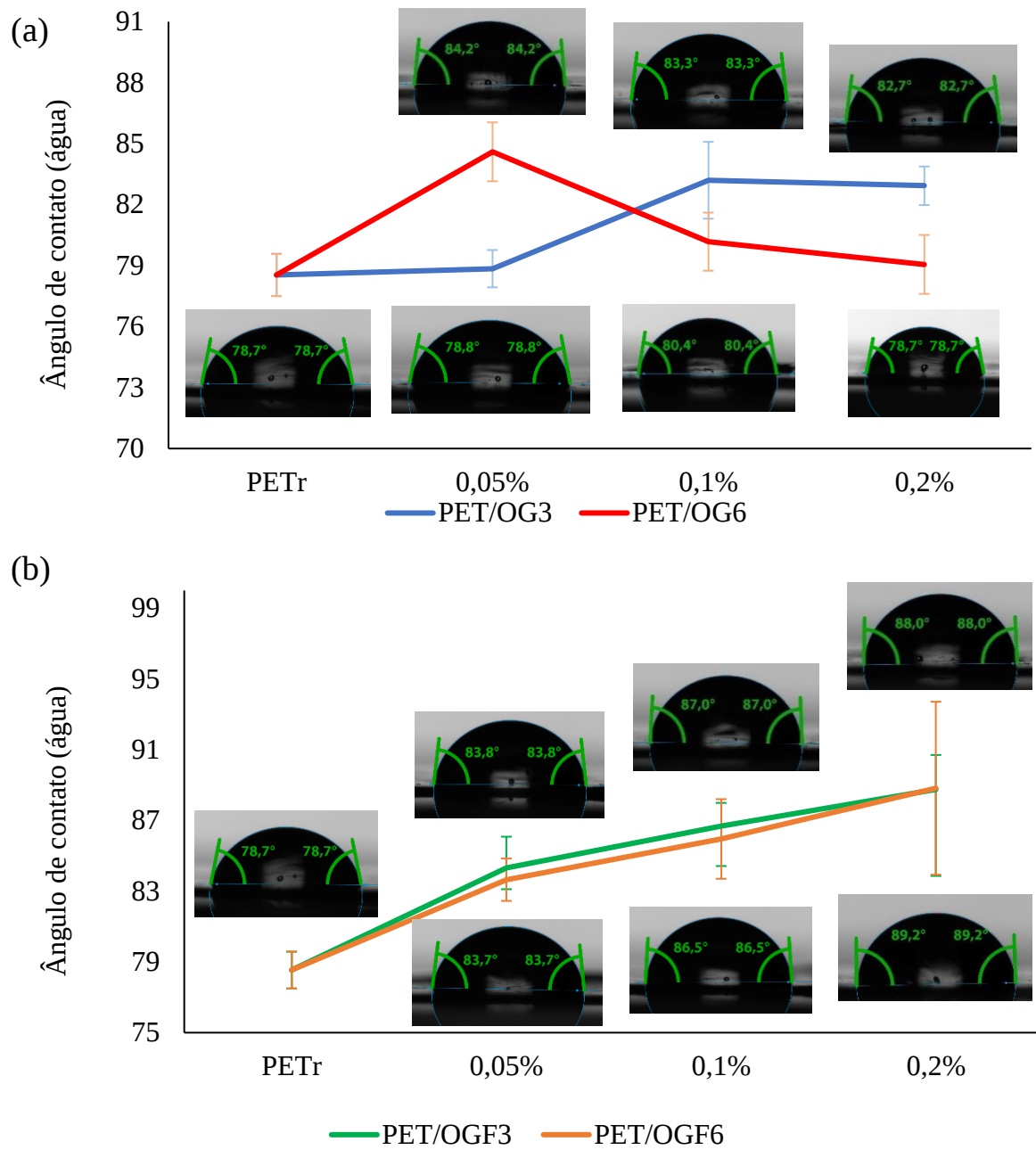
Ângulo de contato (AC)

4.2.1.3 Para avaliar propriedades como energia de superfície e caráter hidrofílico ou hidrofóbico dos materiais, foram realizadas medições do ângulo de contato em água ($AC_{\text{água}}$) e em etileno glicol (AC_{EG}) dos filmes prensados do PET roto-processado e dos nanocompósitos. Os resultados são apresentados nos gráficos da Figura 24 e nas Tabelas 1B e 2B – APÊNDICE B.

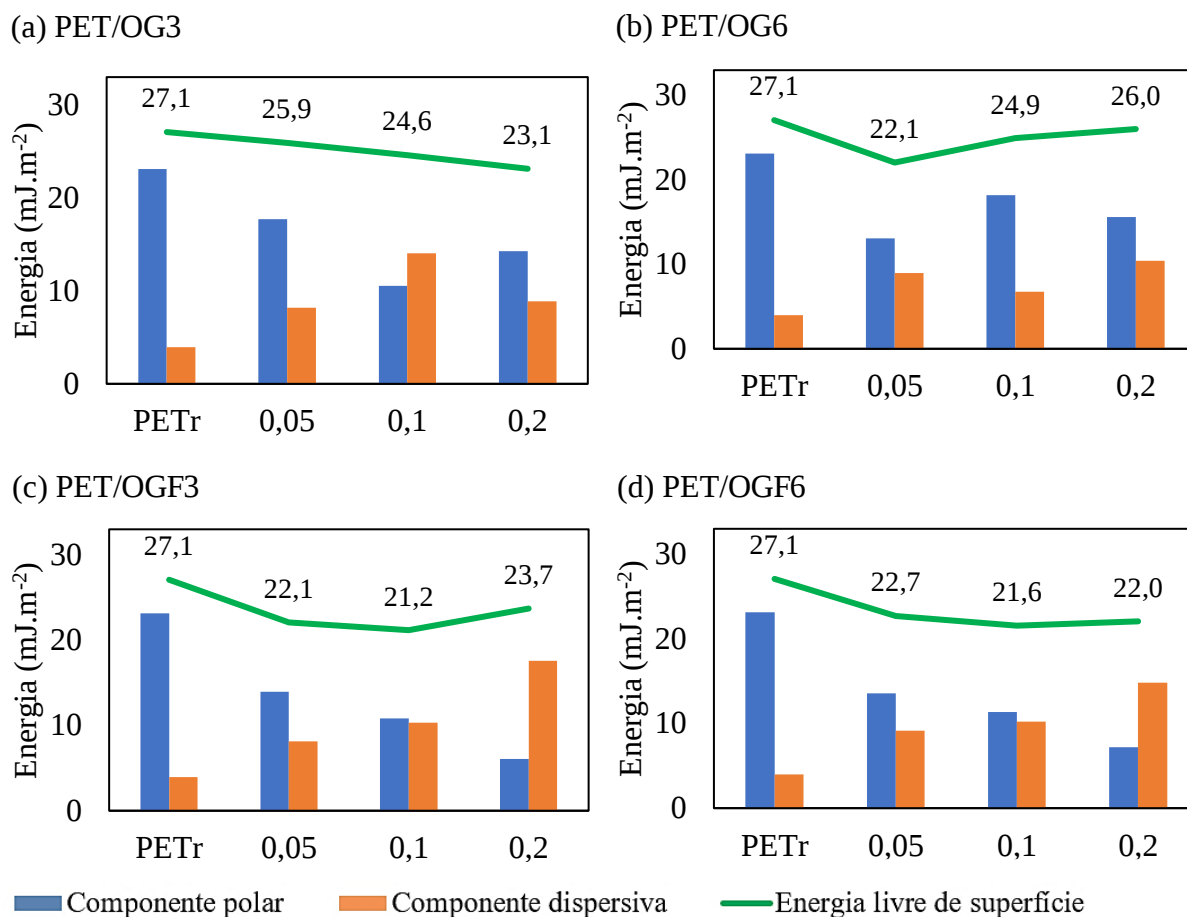
O PETr apresentou ângulo de contato de 78,5° e 69,4° para água e para o etileno glicol respectivamente (Figura 24a e Tabelas 1B e 2B – APÊNDICE B). Ao se adicionar o OG3, foi verificado que os nanocompósitos se tornaram mais hidrofóbicos, pois houve um aumento no ângulo de contato para a água. Isto resultou na diminuição da componente polar e da energia livre de superfície (Figura 25), especialmente para a concentração de 0,1% da carga. Entretanto, para a concentração de 0,2%, foi observada uma tendência de leve redução do ângulo de contato com a água.

O aumento da hidrofobicidade está relacionado com a diminuição de grupos polares na superfície. Isto indica que a adição de óxido de grafeno provoca uma interação entre os grupos oxigenados do polímero, resultando na diminuição da disponibilidade desses grupos na superfície e consequentemente na redução da energia de superfície (ELS) do material. Contudo, com o aumento da concentração das nanopartículas no nanocompósito, há uma maior interação carga-carga, o que leva à formação de aglomerados e reduz a interação entre a matriz e as nanopartículas. Assim, parte dos grupos oxigenados do PET são recuperados para a superfície, aumentando a polaridade do sistema (OLIVEIRA *et al.*, 2017). Os resultados, portanto, indicam a existência de uma concentração ideal para interação entre a carga e a matriz, sendo observado um aumento na quantidade de aglomerados e na ELS para concentrações acima deste limite ideal, como resultado do excesso de grupos oxigenados. Neste caso, para o OG3 a concentração ideal foi de 0,1%.

Figura 24 – Ângulo de contato ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) com a água para o OG3 e OG6 (a) e OGF3 e OGF6 (b)



Fonte: a autora, 2020

Figura 25 - Componentes polar e dispersiva e energia livre de superfície ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)

Fonte: a autora, 2020

Para o OG6, o aumento na concentração de carga levou a uma diminuição do ângulo de contato com a água, sendo o $\text{AC}_{\text{água}}$ máximo para o PET/OG6 0,05%. Ou seja, a ELS mínima foi obtida para uma concentração de OG6 inferior se comparado ao OG3. Tendo em vista que o maior tempo de oxidação resultou no aumento de grupos oxigenados, conforme observado nas análises de TGA e MEV/EDS (4.1.3 e 4.1.6), um teor menor da carga foi suficiente para atingir o limite para uma boa interação entre a carga e o polímero. Isto explica a maior tendência à formação de aglomerados das cargas nos nanocompósitos, observada nas análises de MO e MEV (Itens 4.2.1.1 e 4.2.1.2). Assim, menores concentrações de OG6 poderiam ser testadas para identificação do ponto mais hidrofóbico.

Os nanocompósitos reforçados com óxido de grafeno funcionalizado (OGF3 e OGF6) apresentaram um aumento do ângulo de contato com a água e da componente dispersiva, além de menores valores de energia superficial em comparação com os nanocompósitos nas mesmas concentrações de OG3 e OG6. Tanto o OGF3 como o OGF6 apresentaram $\text{AC}_{\text{água}}$ máximo para

a concentração de 0,2%. O aumento do caráter hidrofóbico está associado à redução de grupos polares na superfície do PET e representa indicativo de uma dispersão melhorada das partículas na matriz. Isto pode ser atribuído à adição dos grupos amina/amida na superfície de GO, que melhoraram a interação com o PET, diminuindo a formação de agregados (WANG *et al.*, 2016a). Dentre todos os nanocompósitos, o PET/OGF3 0,1% apresentou menor valor de ELS ($21,2 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$), o que sugere uma melhor interação ocorreu para esta condição.

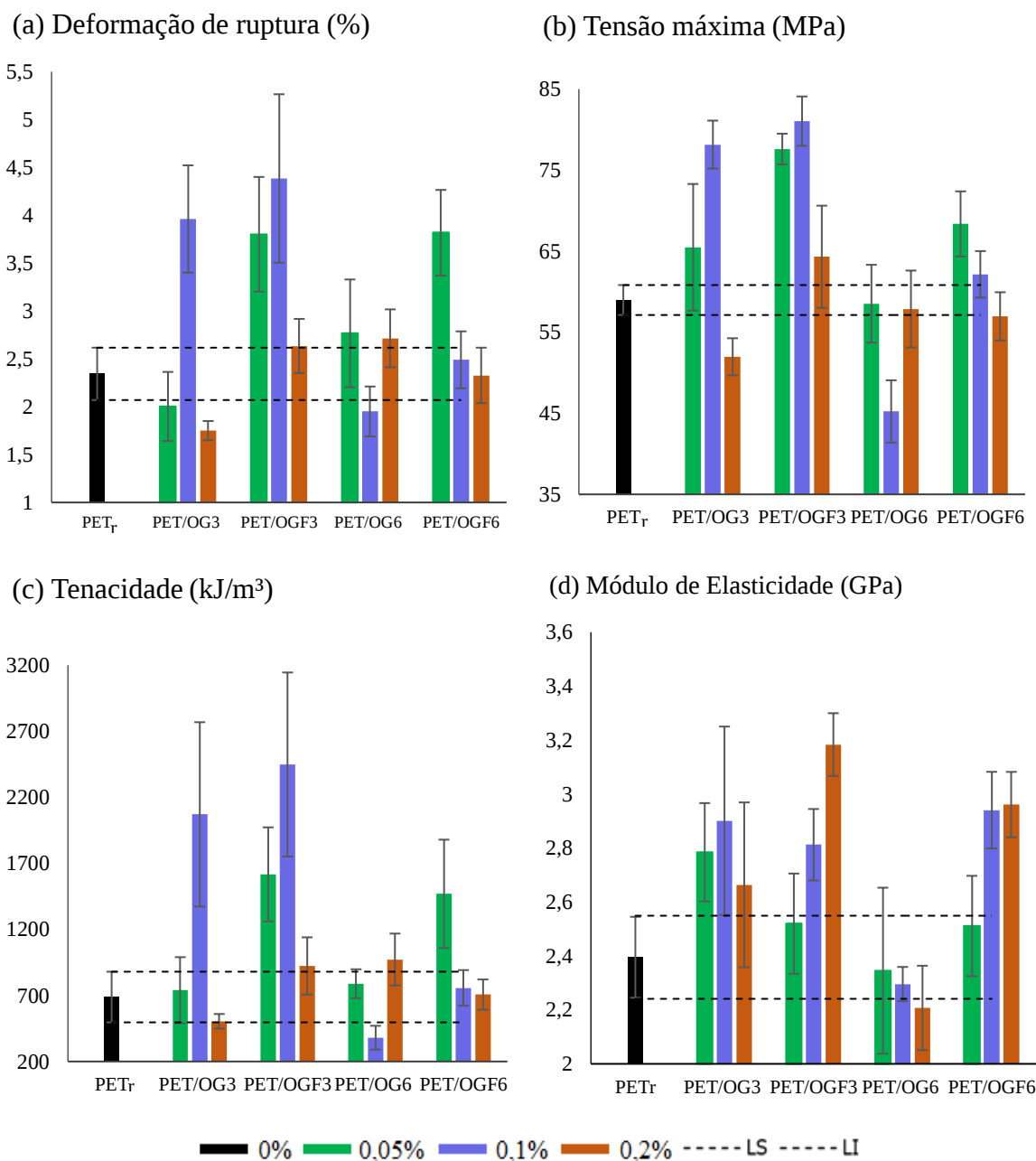
4.2.2 Ensaios mecânicos A variação nas propriedades mecânicas dos nanocompósitos de PET obtidos a partir das nanocargas com diferentes de tempo de oxidação, funcionalização e concentração foi avaliada por meio de ensaios de tração. Além disso, o PET puro roto-processado nas mesmas condições (PETr) também foi estudado para comparação.

A partir dos testes, as propriedades mecânicas de tensão máxima (σ_m) e deformação na ruptura (ϵ) foram determinadas utilizando as Equações 4 e 6 nos pontos de máximo y e x obtidos na curva das Figuras 1C e 2C (APÊNDICE C), respectivamente. O módulo de elasticidade (E) foi calculado por meio da Equação 7 e a tenacidade (T) foi obtida pela integração da área sob a curva tensão *versus* deformação. Os resultados são apresentados nas Tabelas 1C e 2C e nos gráficos da Figura 26, juntamente com os desvios-padrão de cada propriedade. As linhas horizontais (S_s e S_I) representam o desvio-padrão das medições PETr. Os gráficos de Tensão *versus* Deformação são apresentados nas Figuras 1C e 2C (APÊNDICE C).

Ao avaliar os dados dos gráficos da Figura 26 e das Tabelas 1C e 2C (APÊNDICE C), alterações significativas são observadas no comportamento mecânico do PET_r através da inserção de diferentes nanocargas, como também pela variação da concentração da partícula no nanocompósito.

O nanocompósito reforçado com óxido de grafeno de três horas de oxidação na concentração 0,05% promoveu um aumento no módulo de elasticidade em comparação ao PETr, porém não alterou significativamente os demais parâmetros. Ao se utilizar a concentração de 0,1% da nanocarga, foi observado um aumento em relação ao PETr de cerca de 21% no módulo de elasticidade, 69% de deformação na ruptura, 32% de tensão máxima e 201% de tenacidade. Com o aumento da concentração para 0,2%, as propriedades tenderam a piorar, apresentando resultados de tensão máxima e deformação na ruptura inferiores ao material puro.

Figura 26 - Propriedades mecânicas de deformação na ruptura (a), tensão máxima (b), tenacidade (c) e módulo de elasticidade (d) do PET puro roto-processado (PET_r) e nanocompósitos, bem como limite superior e inferior para o PET_r



Fonte: a autora, 2020

A melhoria dos resultados com a adição de até 0,1% em massa do OG3 representa um indicativo de boa interação com a matriz. Entretanto, a perda das propriedades com o aumento da concentração aponta que há um limite estequiométrico para a adição das cargas, conforme também indicaram os resultados de AC (Item 4.2.1.3). Assim, o aumento da concentração além deste limite conduz à formação de aglomerados em excesso em virtude da maior proximidade entre as partículas e do consequente aumento das forças de atração entre elas. Os aglomerados

por sua vez agem como defeitos no material, gerando pontos concentradores de tensão que facilitam a propagação da fratura (ZAINAL *et al.*, 2018).

Os nanocompósitos reforçados com OG6 não apresentaram variações significativas nos resultados mecânicos do PET_r, exceto para a concentração 0,1%, na qual a tensão máxima e a tenacidade foram reduzidas. Desta forma, os resultados insatisfatórios podem estar associados ao aumento das forças de atração do OG6, resultando num maior nível de aglomerações. Assim, o aumento no número de grupos pode alterar a compatibilidade com o PET, reduzindo o teor limite de carga para que haja boa interação. Além disso, o maior tempo de oxidação resulta num óxido de grafeno com maior número de defeitos, o que conduz a um material com propriedades mecânicas inferiores (POTTS *et al.*, 2011).

Os nanocompósitos obtidos com óxidos de grafeno funcionalizados apresentaram uma tendência de melhor desempenho em comparação ao material não funcionalizado. O PET reforçado com 0,05% em massa de OGF3 exibiu valores de deformação na ruptura, tensão máxima e tenacidade superiores ao PET_r, assim como ao PET/OG3 e ao PET/OG6 na mesma concentração. Com o aumento da concentração para 0,1%, foi observada uma tendência de melhoria nas propriedades, visto que resultou no aumento de cerca de 38% de módulo de elasticidade, 18% de deformação na ruptura, 87% de tensão máxima e 256% de tenacidade em relação ao PET_r. Entretanto, levando em consideração o desvio-padrão, as amostras 0,05% e 0,1% praticamente não diferiram estatisticamente. De maneira similar ao PET/OG3, ao se aumentar a concentração para 0,2% de OGF3, foram identificadas reduções nos parâmetros em comparação à concentração 0,1%. O material, porém, não diferiu significativamente do PET_r, com exceção do módulo de elasticidade, o que mostra que o material se tornou mais rígido. Este resultado corrobora a hipótese de haver um limite de adição de cargas para o qual a interação é melhorada.

No caso do PET/OGF6, embora a utilização do OG6 como nanocarga não tenha apresentado resultados positivos, a funcionalização do material (OGF6) resultou em uma melhoria das propriedades do nanocompósito em comparação com o PET_r quando adicionado na concentração de 0,05%. Novamente, reduções das propriedades foram observadas com o aumento da concentração.

Em virtude do aumento dos grupos funcionais nas nanopartículas OGF3 e OGF6, poderia ser esperado que o limite da concentração das cargas para obtenção de uma boa interação diminuísse em comparação aos óxidos de grafeno precursores (OG3 e OG6, respectivamente). Porém, tanto a melhoria nos resultados obtidos para os nanocompósitos de PET com OGF como o aumento do limite para o OGF6 indicam que os grupos funcionais

auxiliaram na compatibilidade com a matriz. Assim, representam uma evidência de que a adição dos grupos funcionais de amina/amida e magnetita contribuíram para aprimorar a interação entre a matriz e a carga por meio da formação de ligações covalentes.

Estudos evidenciam que a adição de grupos funcionais amina ao óxido de grafeno resultam em melhorias nas propriedades estruturais dos nanocompósitos por meio da formação de ligações covalentes com diferentes matrizes poliméricas, o que aumenta a eficiência da transferência de tensão e a resistência dos materiais (CHEN *et al.*, 2017; JAHANDIDEH; SHIRAZI; TAVAKOLI, 2017; LIU *et al.*, 2015).

Os resultados obtidos são compatíveis com a literatura. Ghasemi *et al.* (2019) produziram nanofibras de PET/OG com concentração de 0,05% através do processo de eletrofiação e obtiveram melhorias nas propriedades mecânicas com aumento da deformação máxima de cerca de 55% e 100% do módulo de elasticidade; entretanto a tensão de ruptura não variou significativamente para o mesmo material. Shim *et al.* (2012) sintetizaram nanocompósitos de PET/OG e PET/OG-funcionalizado pela adição de grupos hexil, octil e dodecil e relataram que, enquanto o PET/OG apresentou valor de tensão inferior ao PET puro, o PET/OGF apresentou propriedades superiores como resultado da boa adesão interfacial entre o material funcionalizado e a matriz.

As análises de MO e de MEV (Itens 4.2.1.1 e 4.2.1.2) mostraram a presença de aglomerados em escala microscópica. Apesar disto, a obtenção destes materiais é válida em comparação aos compósitos convencionais. Zhang *et al.* (2018) sintetizaram compósitos de PET/negro de fumo (20% em massa), obtendo tensão de ruptura de 23,8 MPa, módulo de elasticidade de 3,696 MPa (redução de 18% em relação ao PET puro) e melhorias na condutividade e na resistência elétrica. Alshammari *et al.* (2019) sintetizaram compósitos de PET/grafite (15% em massa), apresentando condutividade elétrica de $0,0016 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, aumento de 68% no grau de cristalinidade e de 60% no módulo de elasticidade, porém com a redução de 77% de ϵ . No presente trabalho, as concentrações muito pequenas utilizadas foram suficientes para proporcionar melhorias tanto na flexibilidade quanto na rigidez do polímero, o que indica

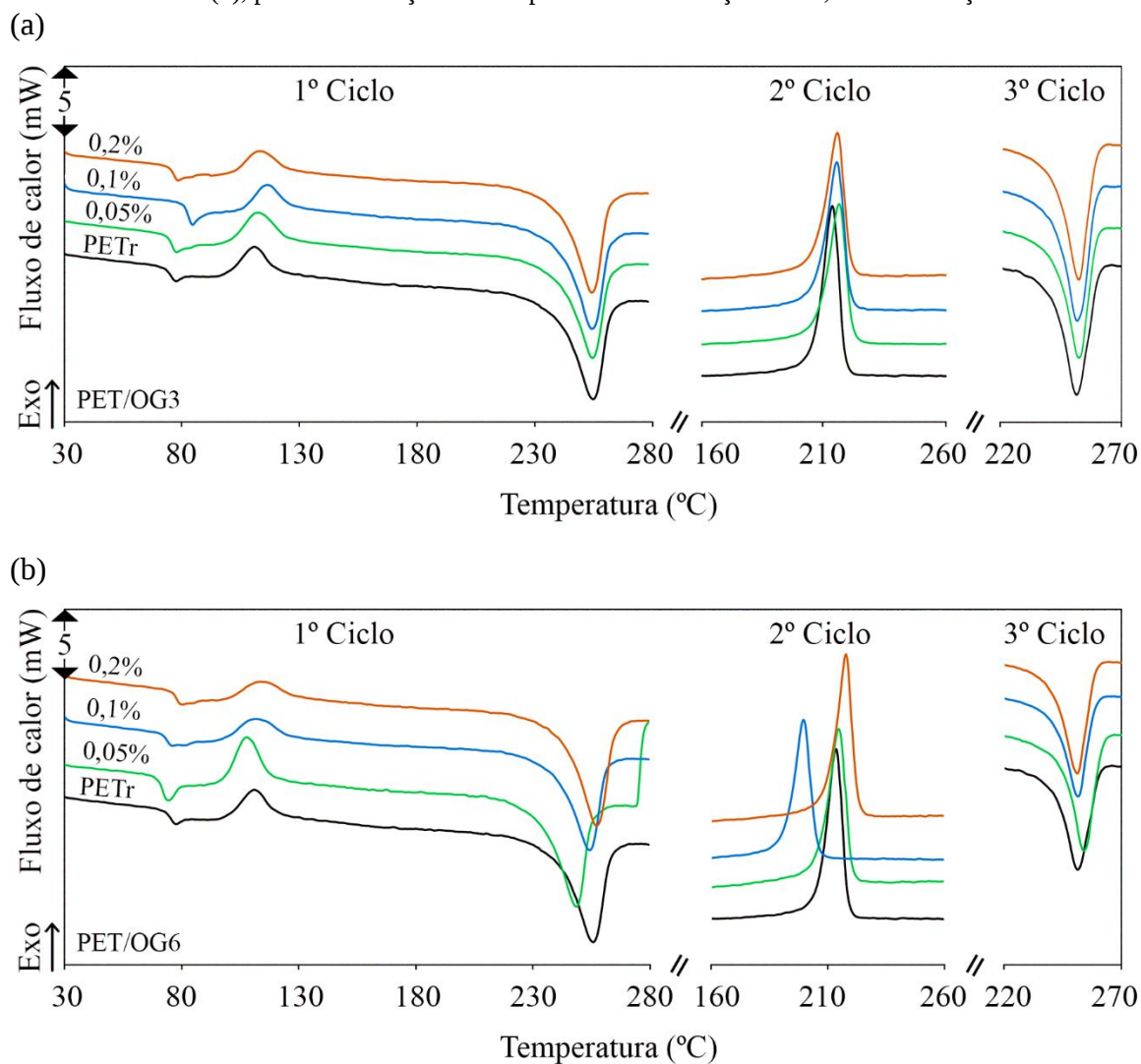
4.2.3 Ensaios térmicos

que parte das cargas ainda apresenta elevada área superficial e foram bem dispersas como resultado da boa interação com a matriz.

As propriedades térmicas dos nanocompósitos e do polímero roto-processado nas mesmas condições foram avaliadas por meio de análise de calorimetria exploratória diferencial

(DSC). O ensaio foi realizado em 3 ciclos, sendo o primeiro ciclo de aquecimento para apagar o histórico térmico, o segundo de resfriamento e o terceiro de aquecimento (Figuras 27 e 28).

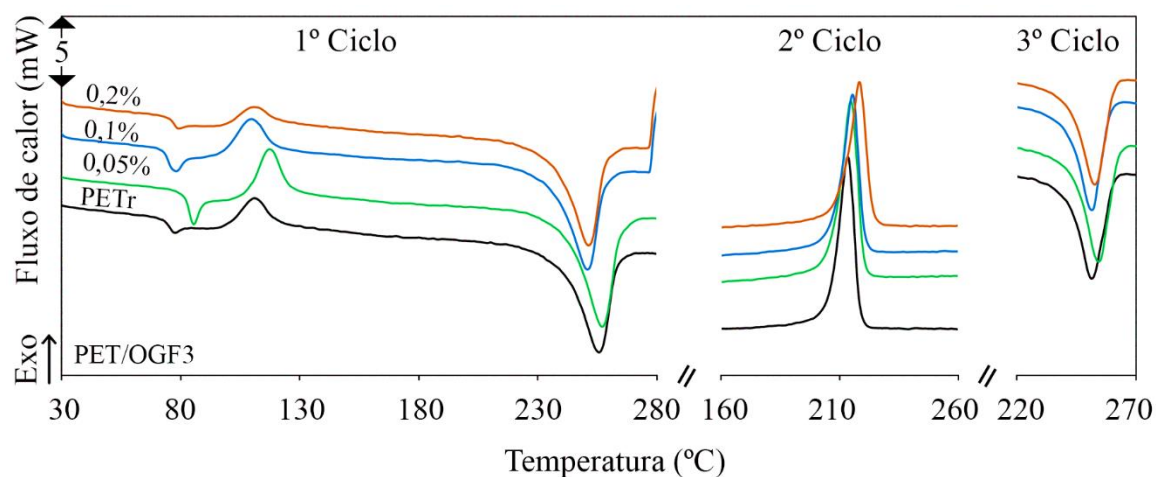
Figura 27 – Curvas de DSC de fluxo de calor *versus* temperatura para os nanocompósitos PET/OG3 (a) e PET/OG6 (b), para identificação das temperaturas de transição vítrea, de cristalização e fusão



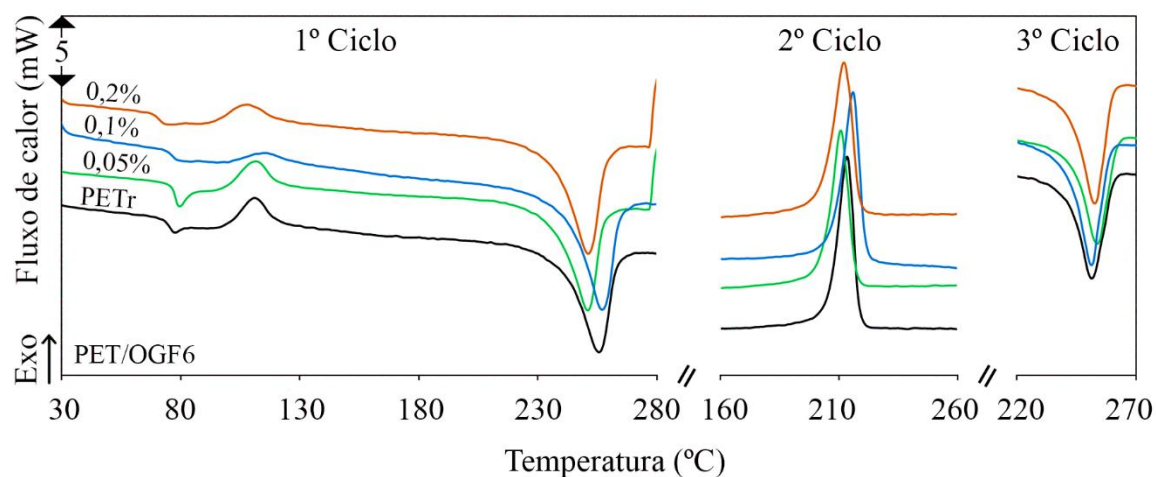
Fonte: a autora, 2020

Figura 28 – Curvas de DSC de fluxo de calor *versus* temperatura para os nanocompósitos PET/OGF3 (a) e PET/OGF6 (b), para identificação das temperaturas de transição vítrea, de cristalização e fusão

(a)



(b)



Fonte: a autora, 2020

A partir das curvas (Figuras 27 e 28), foram obtidas informações sobre a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c), temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c), conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Temperatura de transição vítrea (T_g), de cristalização (T_c) e de fusão (T_m), entalpia de cristalização (ΔH_c) e de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) do PETr e dos nanocompósitos sintetizados

	Teor da Carga (em massa)	1º Ciclo					2º Ciclo	3º Ciclo	X_c (%)
		T_g (°C)	T_{cf} (°C)	ΔH_c (J·g ⁻¹)	T_{m1} (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)	T_c (°C)	T_{m3} (°C)	
PETr	-	73,2	114,8	9,8	255,5	46,2	212,8	250,4	26,0 %
PET/OG3	0,05%	75,5	112,7	12,5	255,6	48,3	216,2	252,5	26,9%
	0,1%	77,5	114,8	10,1	255,3	46,3	216,4	251,9	28,7%
	0,2%	75,9	115,0	12,1	255,1	48,7	215,4	251,9	32,7%
PET/OG6	0,05%	75,9	114,2	15,2	254,5	45,4	216,3	251,9	22,7%
	0,1%	77,45	113,2	9,8	255,3	45,3	214,9	251,7	28,2%
	0,2%	76,2	133,5	6,8	255,5	43,8	215,3	251,3	33,0%
PET/OGF3	0,05%	77,2	114,5	14,2	255,1	46,8	214,4	251,4	24,5%
	0,1%	74,3	113,6	11,3	255,4	47,3	215,5	251,7	28,6%
	0,2%	76,5	113,7	9,4	255,7	48,7	215,3	256,0	35,1%
PET/OGF6	0,05%	75,2	114,7	7,2	255,5	44,5	214,1	251,2	28,0%
	0,1%	78,6	114,5	2,6	255,58	48,26	215,27	252,3	33,6%
	0,2%	76,5	113,7	10,2	255,71	47,65	216,09	252,73	33,4%

Fonte: a autora, 2020

Os dados da Tabela 5 evidenciam que os compósitos apresentaram valores de T_g relativamente maiores do que o da matriz (PETr). Tendo em vista que a T_g é temperatura a partir da qual as cadeias da fase amorfa do polímero adquirem mobilidade, o aumento da T_g para os nanocompósitos indica uma considerável interação entre a matriz e a carga. Isto ocorre porque a energia fornecida, além de conferir mobilidade ao polímero, passa a ser utilizada também para enfraquecer tal interação (CANEVAROLO, 2006; SEDAGHAT *et al.*, 2019).

O grau de cristalinidade do material tendeu a aumentar com o aumento da concentração da carga no compósito, apresentando maior incremento (34,6%) para o PET/OGF3 0,2% em comparação ao polímero puro processado. Além disso, foram observados aumentos nas temperaturas de cristalização e de fusão no segundo e terceiro ciclos. Estes resultados indicam que o óxido de grafeno e o óxido de grafeno funcionalizado atuam no polímero como agente

nucleante, ou seja, as cargas têm a capacidade de acelerar a velocidade de cristalização (CAMPOS *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2019).

Os nanocompósitos PET/OG3 e PET/OG6, apresentaram temperatura máxima de cristalização T_c para as concentrações de 0,1% e 0,05%, respectivamente. Tais valores concordam com as concentrações limites para aprimoramento mecânico (Item 4.2.1). Já o PET/OGF3 e o PET/OGF6 apresentaram T_c máximo para a concentração de 0,2%, o que indica que a funcionalização foi benéfica, aumentando a afinidade. Isto ocorre porque o agente nucleante deve ser absorvido pelo polímero e, quanto maior a interação, maior a velocidade de nucleação (RABELLO; WELLEN, 2008). As reduções das temperaturas de cristalização com o aumento da concentração podem estar associadas à formação de um maior número de agregados durante o processamento, o que reduz a interface entre o polímero e a carga e limita os pontos de nucleação.

Nanocompósitos de PET e nanofolhas de grafeno na concentração de 10% em massa da carga sintetizadas por Shabafrooz *et al.* (2018) apresentaram um aumento de 50% no grau de cristalinidade do polímero puro. Aoyama *et al.* (2014) sintetizaram nanocompósitos à base de poli(tereftalato de etileno) com grafeno ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas por mistura por fusão. Foi observado que a carga de grafeno proporcionou um incremento maior na temperatura de cristalização, apresentando assim um efeito de nucleação do grafeno mais forte que o do nanotubo.

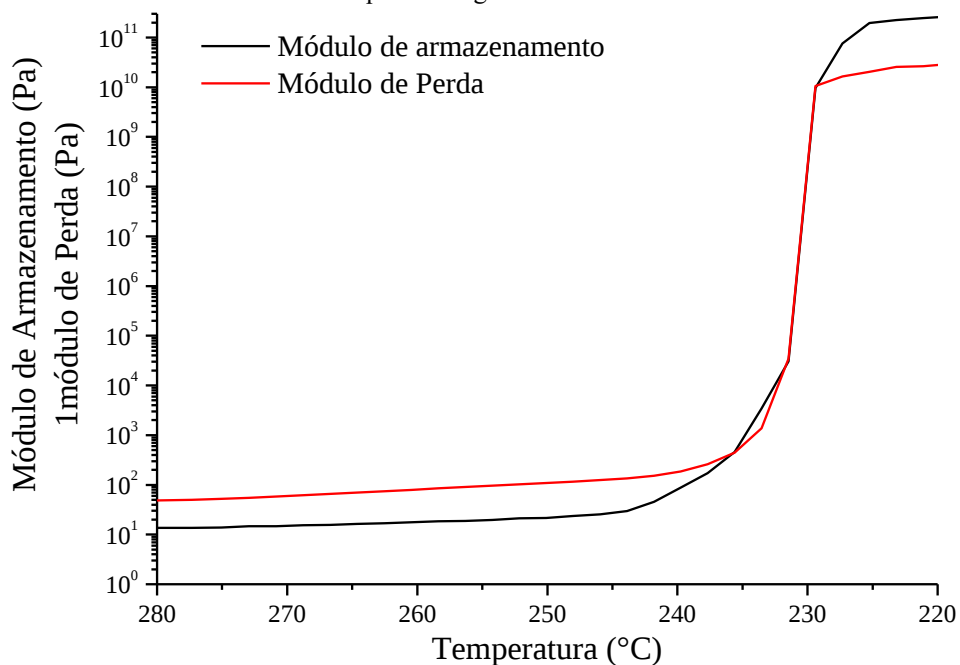
O efeito nucleante da carga proporciona melhorias nas propriedades mecânicas do material. Assim, os resultados estão em conformidade com os testes mecânicos, visto que foram observados aumentos no módulo de elasticidade, resistência à tração, deformação e tenacidade (Item 4.2.1). Para a indústria, a grande vantagem está relacionada com a maior estabilidade dimensional do produto e com a redução nos tempos de resfriamento, pois os materiais solidificam numa temperatura mais elevada (RABELLO; WELLEN, 2008).

4.2.4 Ensaios reológicos

Inicialmente, para definição da temperatura de trabalho foi realizada, uma análise de Varredura de Temperatura para o PETr, no qual o material fundido a 280°C foi resfriado até 220°C, conforme a Figura 29. Nota-se que até cerca de 240°C o módulo de perda é superior ao módulo de armazenamento.

Assim, nesta faixa de temperatura o material apresenta comportamento predominantemente viscoso. Para garantir que o material se encontra em estado fundido, a temperatura de 270°C foi adotada para os ensaios posteriores.

Figura 29 – Ensaio de varredura de Temperatura para o PETr com deformação de 3% e frequência angular de 1 rad·s⁻¹



Fonte: a autora, 2020

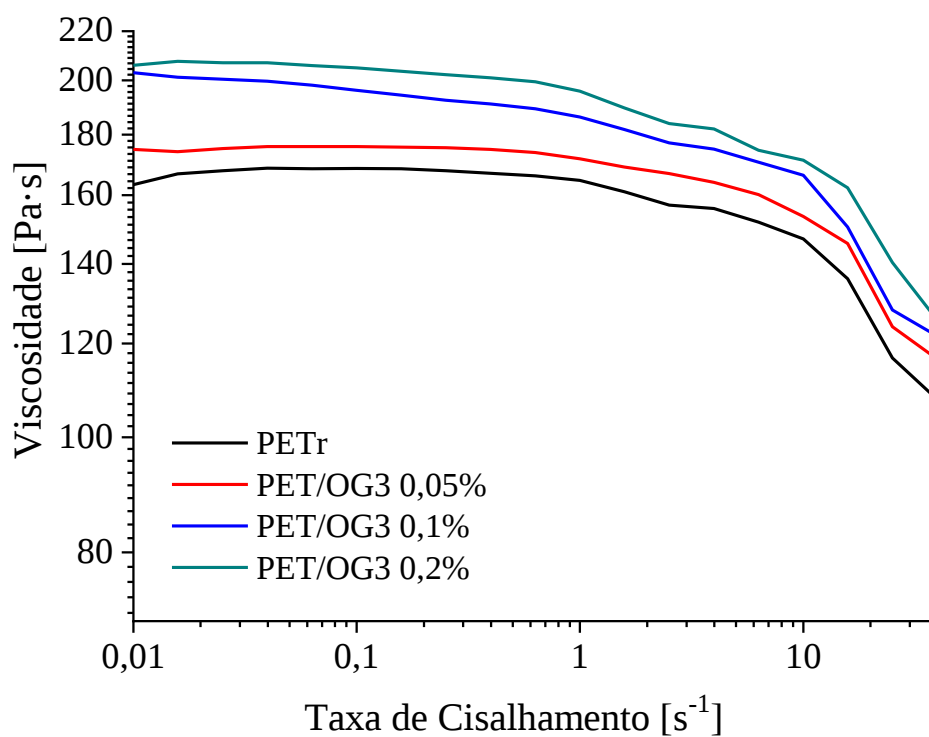
4.2.4.1

Ensaio em regime estacionário

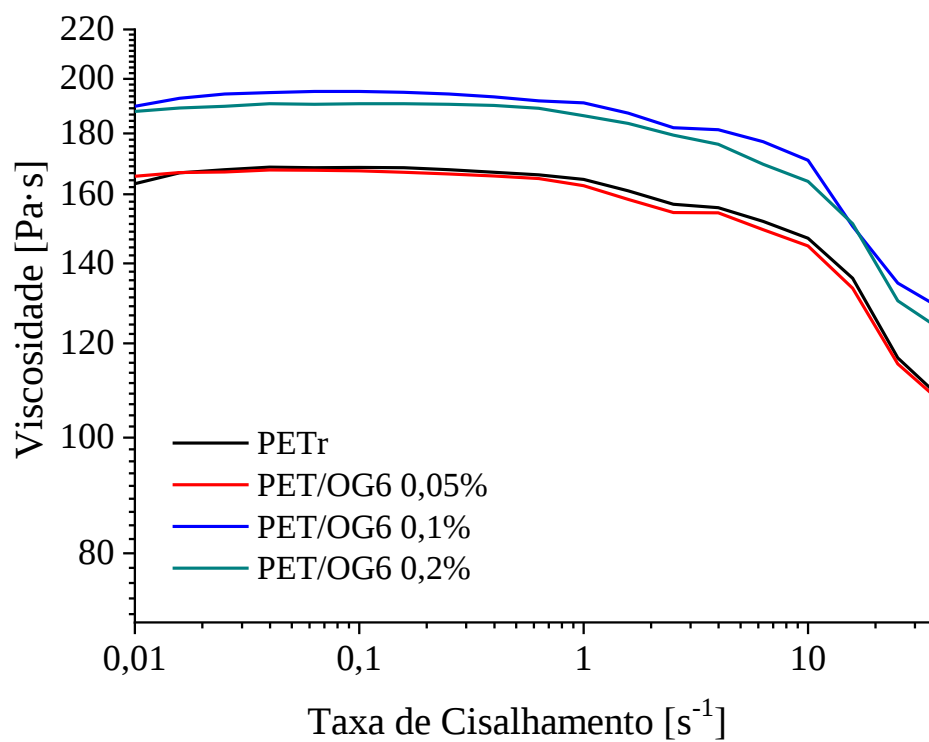
Com a finalidade de obter mais informações a respeito da interação entre o polímero e a carga, foram realizados ensaios reológicos em regime estacionário de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento. Os gráficos obtidos estão apresentados nas Figuras 30 e 31.

Figura 30 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PET roto-processado e nanocompósitos PET/OG3 (a) e PET/OG6 (b)

(a)



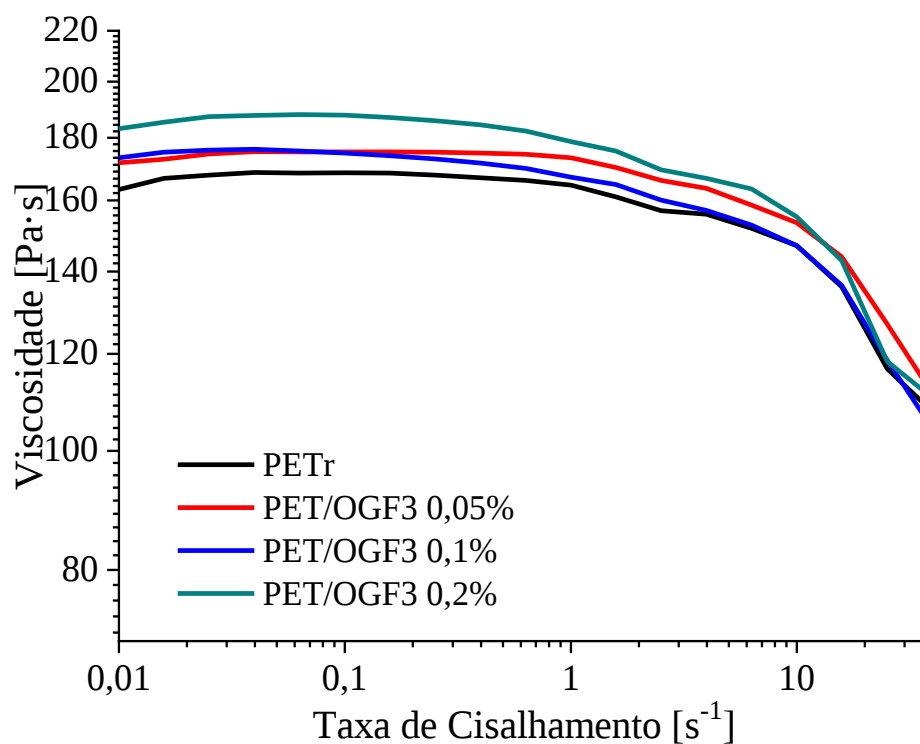
(b)



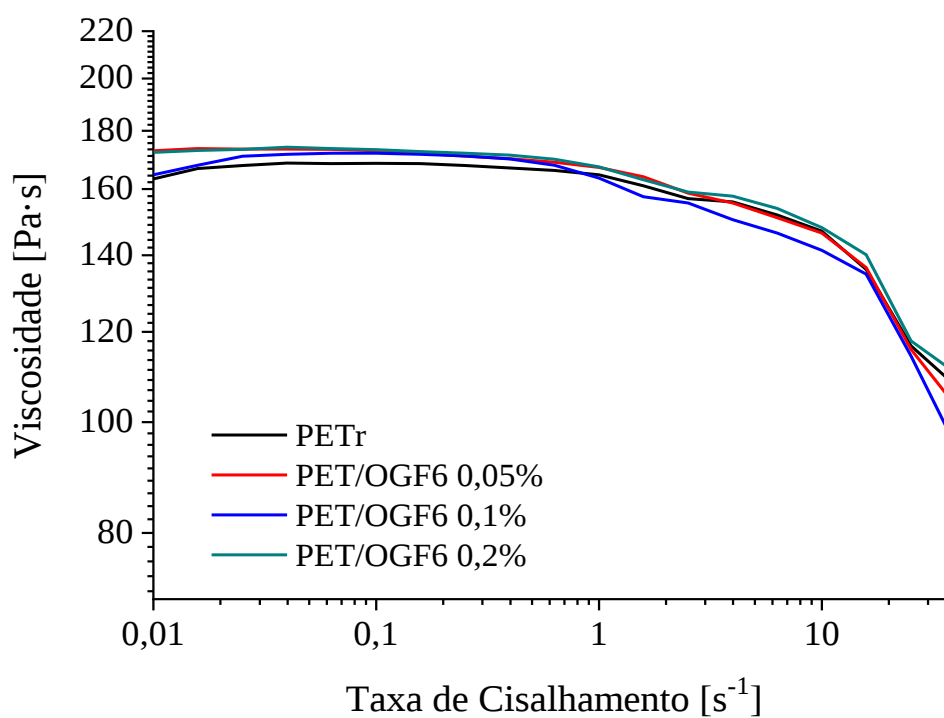
Fonte: a autora, 2020

Figura 31 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PET roto-processado e nanocompósitos PET/OGF3 (a) e PET/OGF6 (b)

(a)



(b)



Fonte: a autora, 2020

De acordo com o perfil dos gráficos, tem-se que os nanocompósitos apresentaram o comportamento padrão de polímeros termoplásticos: o comportamento newtoniano em baixas taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), no qual a viscosidade é independente de $\dot{\gamma}$; e o comportamento pseudoplástico em altas $\dot{\gamma}$, em que a viscosidade decai rapidamente (afinamento por cisalhamento) (BRETAS; D'AVILA, 2000).

De maneira geral, a viscosidade dos nanomateriais aumentou em comparação ao PETr. De acordo com a literatura, o aumento da viscosidade está associado à elevada interação entre carga e matriz (SERGE *et al.*, 2019), portanto os resultados corroboram com as análises anteriores, confirmando que as nanocargas sintetizadas apresentaram boa interação com o PET. Conforme pode ser observado na Figura 30, o PET/OG3 apresentou os maiores valores de viscosidade, o que tendeu a aumentar com a concentração da carga. Embora inferior ao PET/OG3, o PET/OG6 também apresentou aumentos na viscosidade, exceto para a concentração 0,05% que praticamente não diferiu do PETr. Tanto para o OG3 quanto para o OG6, as curvas de viscosidade (η) em altas taxas de cisalhamento apresentaram a mesma tendência do PETr.

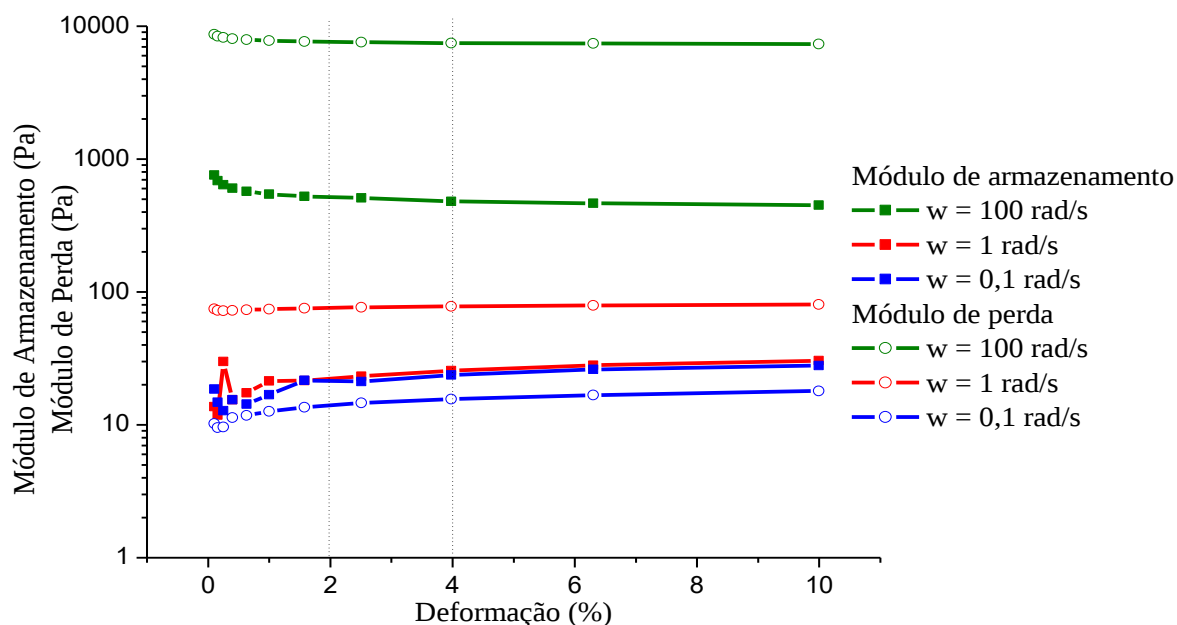
Embora os resultados da caracterização morfológica e dos ensaios mecânicos e térmicos tenham evidenciado melhorias para a utilização das nanocargas funcionalizadas, quando o polímero se encontra no estado fundido, o comportamento oposto foi observado, visto que os compósitos de PET/OGF3 apresentaram um aumento mais discreto de viscosidade em comparação aos materiais não funcionalizados em baixa taxa. Já em altas taxas de cisalhamento, os valores de viscosidade se aproximaram do PETr, sendo ainda inferior para a concentração de 0,1%. Já o PET/OGF6 praticamente não apresentou variação na viscosidade quando comparado ao PETr (Figura 31). Por outro lado, o aumento da viscosidade provoca dificuldades de processamento (PAPAGEORGIOU *et al.*, 2019). Assim, a diminuição de η em alta frequência para o PET/OGF3 0,1% é benéfica, pois durante a síntese dos nanocompósitos, foi verificada uma maior facilidade para a extrusão dos materiais funcionalizados.

Ensaio em regime oscilatório

Tendo em vista que a determinação das propriedades em regime oscilatório é realizada na região de viscoelasticidade linear do material, ensaios de Varredura de Deformação e de Varredura de Tempo foram realizados para escolha dos parâmetros que garantam esta condição.

O ensaio de Varredura de Deformação foi realizado na temperatura de 270°C, com GAP de 1,0 mm e frequência angular (ω) de 100 rad·s⁻¹, 1,0 rad·s⁻¹ e 0,1 rad·s⁻¹. A Figura 32 apresenta as curvas obtidas.

Figura 32 – Ensaio de Varredura de Deformação do PETr realizado na temperatura de 270°C, com GAP de 1,0 mm e frequência angular (ω) de 100 rad·s⁻¹, 1,0 rad·s⁻¹ e 0,1 rad·s⁻¹

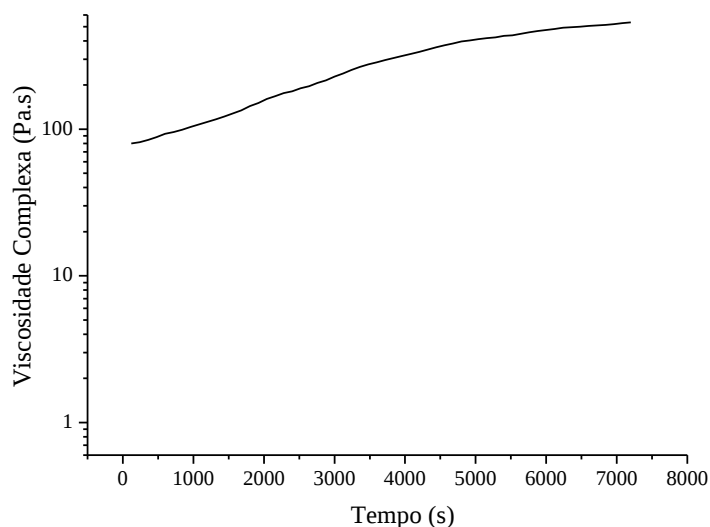


Fonte: a autora, 2020

Conforme pode ser observado na Figura 32, o material apresentou uma faixa linear entre as deformações de 2,0 e 4,0 %. Assim, para os demais ensaios, foi utilizada uma deformação (γ) padrão de 3,0 %.

O ensaio de Varredura de Tempo foi então realizado para verificar a estabilidade térmica dos materiais em função do tempo. Para tanto, foi utilizada uma temperatura de 270°C, uma deformação de 3,0% e uma frequência angular de 0,1 rad·s⁻¹. Conforme observado na Figura 33, o material se manteve estável durante o período de ensaio, visto que não foi observada queda na viscosidade. Ao contrário, o aumento da viscosidade observado pode estar associado aos processos intrínsecos da matriz (BRETAS; D'AVILA, 2000).

Figura 33 - Ensaio de Varredura de Tempo do PETr realizado na temperatura de 270°C, deformação de 3,0% e frequência angular de 0,1 rad·s⁻¹



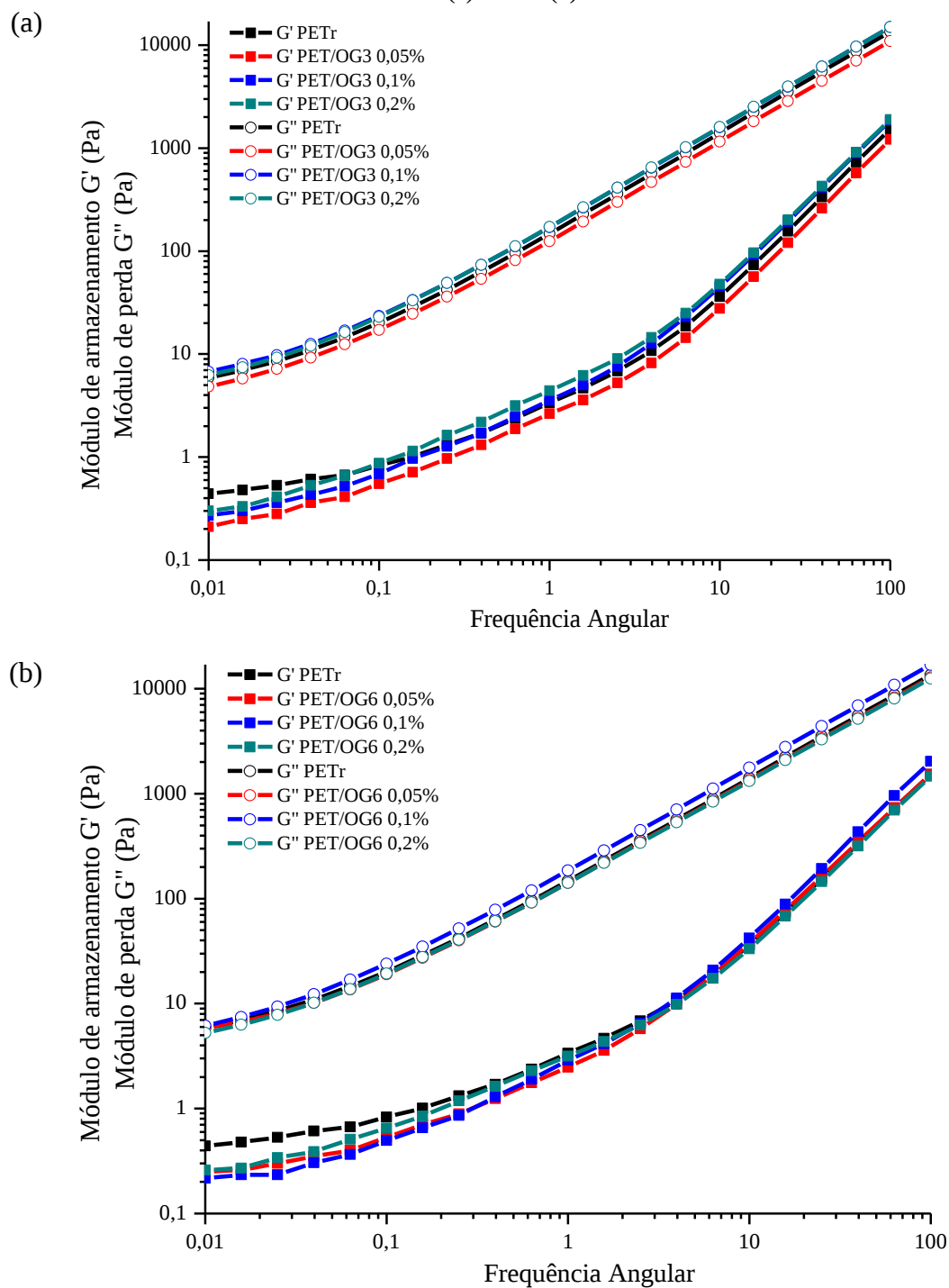
Fonte: a autora, 2020

Após determinada a deformação (3,0%) de trabalho, medições reológicas em regime oscilatório foram realizadas para avaliar a qualidade da dispersão das cargas na matriz.

De acordo com as curvas G' e G'' apresentadas nas Figuras 34 e 35, todos os nanocompósitos mostram comportamento predominantemente viscoso ($G' < G''$), não sendo possível observar o ponto de cruzamento das duas curvas nem a fase terminal. De acordo com o esquema da curva do módulo de armazenamento apresentado na Figura 8, a curva obtida se encontra entre o final da zona de transição e o início do platô elastomérico.

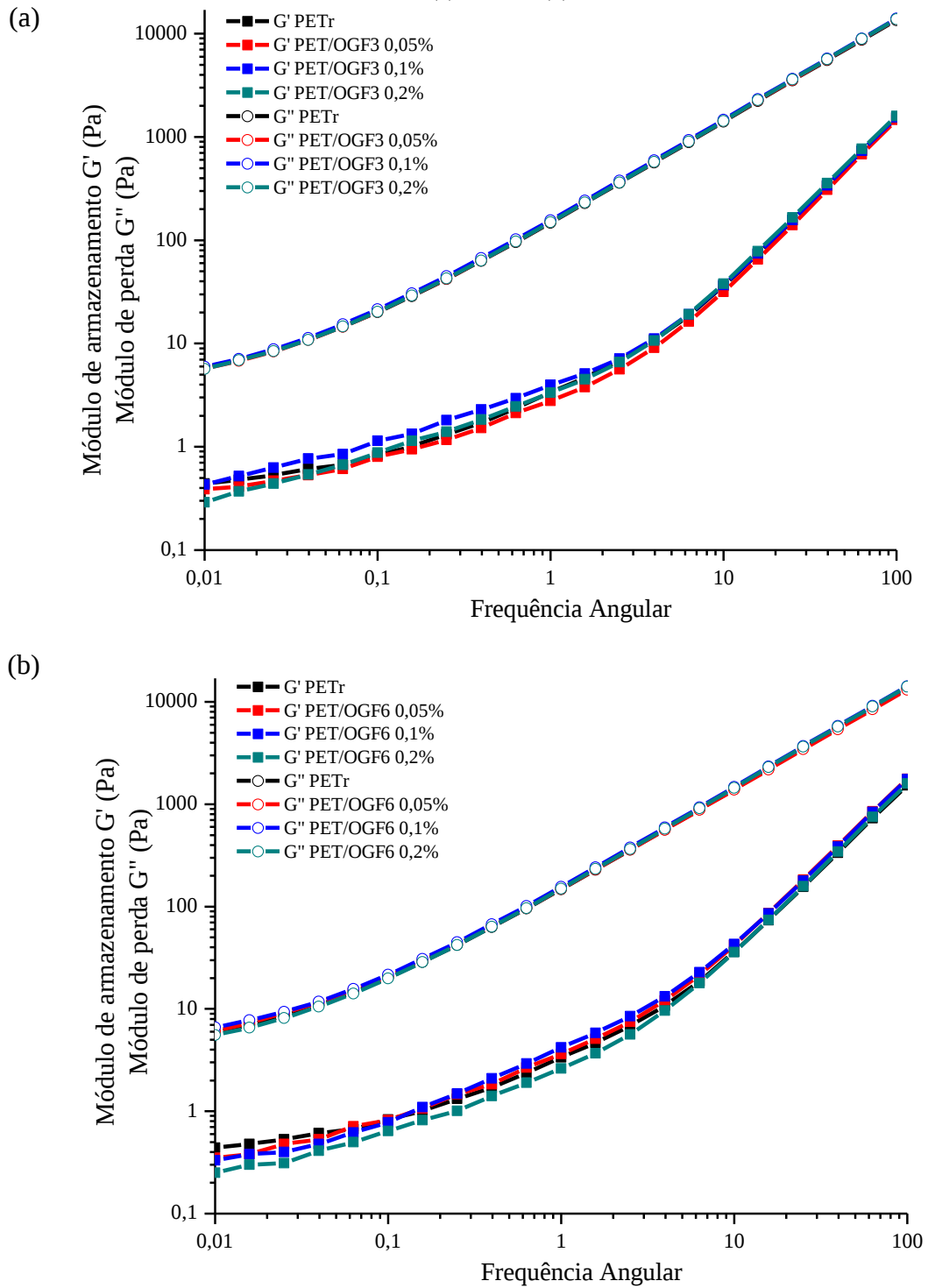
Embora os nanocompósitos tenham apresentado indicativos de boa interação através das melhorias nas propriedades mecânicas (Item 4.2.2) e térmicas (Item 4.2.3), como também pelo aumento da viscosidade no ensaio em regime estacionário (Item 4.2.4.1), foi observado que os materiais obtidos apresentaram uma pequena diminuição do módulo de armazenamento na região de baixa frequência em relação ao PETr, exceto para o PET/OGF3 0,1%. Por outro lado, houve um aumento do módulo de perda dos compósitos. Tendo em vista que o aumento dos módulos de armazenamento e de perda está relacionado com a boa interação entre carga e matriz, o incremento de G' apenas para o PET/OGF3 0,1% pode indicar que o material foi o melhor dentro das condições apresentadas. Apesar disto, não foi observada a formação de uma rede percolada na faixa de frequência estudada.

Figura 34 - Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes realizado na temperatura de 270°C, deformação de 3,0% e frequência angular de 0,01 a 100 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, com o módulo de armazenamento e de perda em função da frequência, para as amostras de OG3 (a) e OG6 (b)



Fonte: a autora, 2020

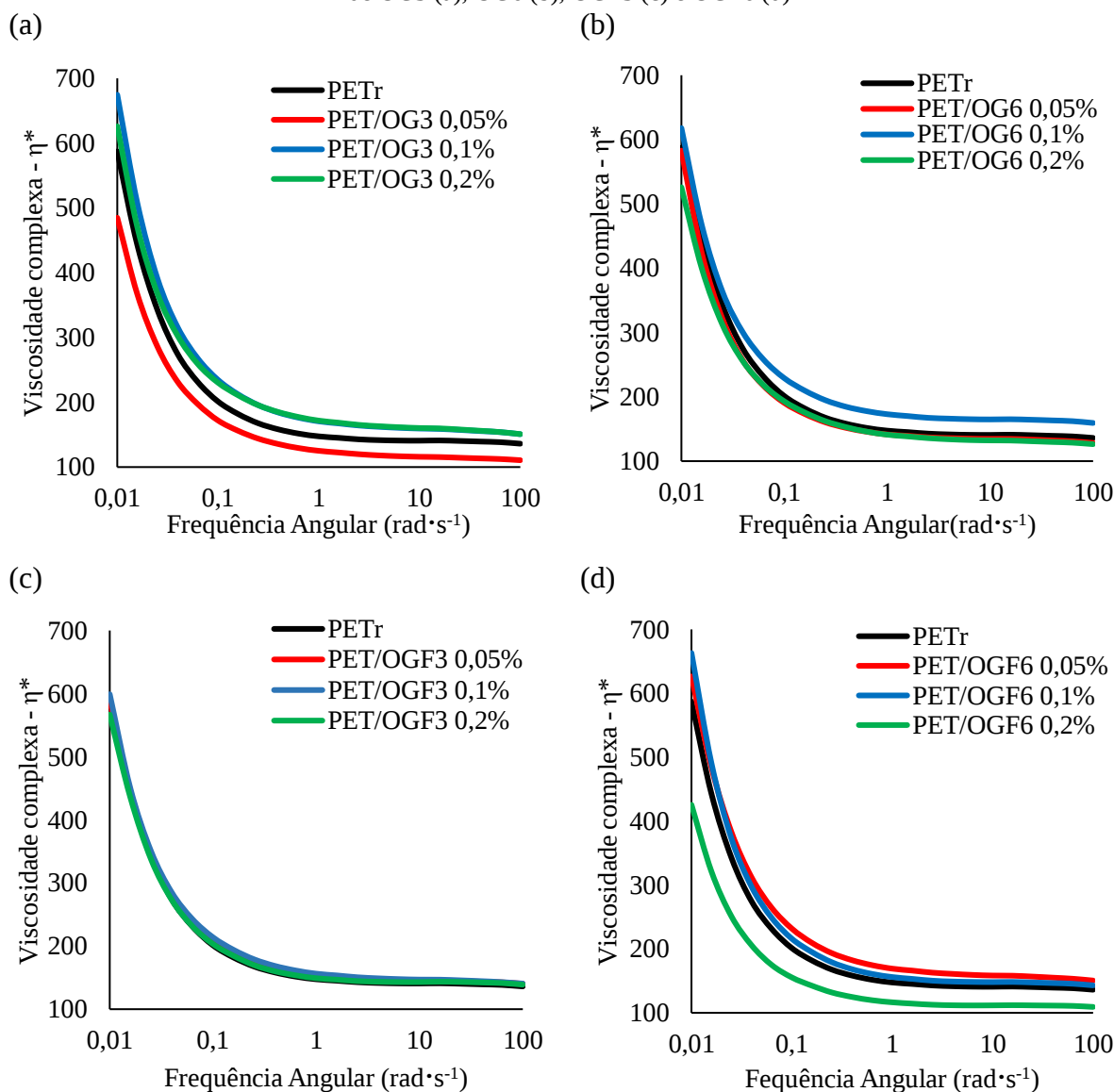
Figura 35 – Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes realizado na temperatura de 270°C, deformação de 3,0% e frequência angular de 0,01 a 100 rad·s⁻¹, com o módulo de armazenamento e de perda em função da frequência, para as amostras de OGF3 (a) e OGF6 (b)



Fonte: a autora, 2020

A viscosidade complexa foi então calculada a partir da Equação 3 e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 36.

Figura 36 – Ensaio de Cisalhamento Oscilatório de Pequenas Amplitudes realizado na temperatura de 270°C, deformação de 3,0% e frequência angular de 0,01 a 100 rad·s⁻¹, com a viscosidade complexa, para as amostras de OG3 (a), OG6 (b), OGF3 (c) e OGF6 (d)



Fonte: a autora, 2020

Foi observado que a viscosidade complexa também aumentou para os compósitos de PET/OG3 nas concentrações 0,1 e 0,2% e PET/OG6 com concentração 0,1%, conforme apresentado na Figura 36. Para o PET/OGF3, praticamente não foram observadas alterações na viscosidade complexa, enquanto o PET/OGF6 apresentou uma diminuição para a concentração 0,2%. Tal resultado é coerente em comparação ao ensaio em regime permanente, visto que o aumento da viscosidade foi mais evidente para os nanocompósitos reforçados com os óxidos de grafeno não funcionalizados.

De acordo com a literatura, o aumento da viscosidade complexa indica uma boa interação entre carga e matriz. Entretanto, a concentração elevada de nanopartículas pode

resultar no efeito de lubrificação e assim reduzir a viscosidade (ALZARI *et al.*, 2011). Desta maneira, embora os resultados mecânicos e térmicos tenham indicado que a funcionalização da nanocarga resultou no efeito nucleante e no aprimoramento das propriedades, quando o polímero se encontra no estado fundido, as nanopartículas passam a apresentar um comportamento de lubrificação para o PET/OGF6 0,2% em virtude do aumento dos grupos funcionais presentes e das interações carga-carga.

5 CONCLUSÕES

A caracterização dos nanomateriais sintetizados confirmou a obtenção do óxido de grafeno a partir do grafite, bem como da funcionalização com grupos amina/amida e magnetita. As análises de MEV/EDS e de TGA indicaram que o maior tempo de reação resultou num maior grau de oxidação do OG. Além disso, o OG6 apresentou uma maior distância interplanar e um menor número médio de camadas em comparação ao OG3, evidenciado pelas análises de DRX e AFM. Com a funcionalização, foi observada por meio das análises de FTIR e MEV/EDS a ancoragem dos grupos amina, amida e magnetita, como também a redução dos grupos oxigenados pela temperatura de reação utilizada.

A caracterização morfológica dos nanocompósitos indicou que, embora a carga atribua benefícios às propriedades do polímero, tais benefícios são condicionados ao teor da carga, ao grau de oxidação e à funcionalização. Os materiais sintetizados apresentaram aglomerados, entretanto houve uma tendência maior de aglomerados para o OG3 na concentração de 0,2%. Com o aumento do grau de oxidação, esta tendência de maior aglomeração foi observada para 0,1% de OG6. Com a funcionalização da carga, houve reduções na quantidade de agregados em relação aos respectivos materiais não funcionalizados, o que indica que a presença dos grupos amina e magnetita contribuiu para a obtenção de uma melhor dispersão.

A análise de ângulo de contato também corroborou este resultado. O PET/OG3 apresentou um valor máximo de AC com a água em 0,1% de carga, enquanto o PET/OG6 já apresentou um AC máximo com 0,05%. O PET/OGF3 e o PET/OGF6 apresentaram valores máximos de AC para concentração de 0,2% da carga. Isto evidencia que existe uma concentração estequiométrica para se obter uma interação melhorada entre a carga e a matriz, sendo esta dependente do grau de funcionalização da nanopartícula.

Os nanocompósitos sintetizados com OG3, OGF3 e OGF6 apresentaram melhores resultados mecânicos em comparação ao PET roto-processado, especialmente para o PET/OGF3 com concentração de 0,1%. Tal condição resultou no aumento no módulo de elasticidade, na deformação de ruptura, na tensão máxima e na tenacidade de 18%, 87%, 38% e 256%, respectivamente.

Embora o OG6 puro tenha apresentado uma menor altura de partícula em comparação ao OG3, o maior número de grupos oxigenados presentes resultou em uma maior aglomeração durante o processamento. Apesar de apresentar mais grupos funcionais que o OG6, os efeitos de aglomeração para o OGF6 se tornaram reduzidos. Tais resultados indicaram que a

funcionalização resultou no aprimoramento da interação entre o polímero e a carga em função da ligação covalente entre os grupos amina/amida e a matriz.

Os nanocompósitos também apresentaram melhorias nas propriedades com o aumento da temperatura de cristalização e do grau de cristalinidade, o que mostra que a carga atua como um agente nucleante da matriz. Com o estudo reológico, foi observado um aumento da viscosidade para todos os materiais, porém apenas o PET/OGF3 0,1% apresentou um aumento conjunto da viscosidade e dos módulos de armazenamento e perda em baixas frequências, o que concorda com a tendência observada nos ensaios de tração de que esta foi a melhor condição obtida.

De maneira geral, as melhorias obtidas são associadas ao aumento da dispersão carga-matriz proporcionadas pelo método de produção dos nanocompósitos, bem como pela funcionalização que promoveu uma melhor interação entre as fases.

De acordo com os resultados apresentados, é possível obter um bom grau de dispersão de nanocompósitos poliméricos usando partículas esfoliadas depositadas na superfície do polímero em pó antes da extrusão. Além das propriedades superiores apresentadas pelo OGF3, o método utilizado para a obtenção dos nanocompósitos se mostrou vantajoso por utilizar pequenas frações da carga, bem como por utilizar equipamentos comuns para a indústria de processamento de polímeros, o que facilitaria a produção em larga escala.

Neste contexto, as perspectivas para trabalhos futuros compreendem:

- Realização de uma avaliação econômica dos processos, tendo em vista a produção dos nanocompósitos reforçados com OG em larga escala;
- Aplicação dos nanocompósitos sintetizados para produção de embalagens alimentícias;
- Avaliação das propriedades de barreira a gases, como também da toxicidade das embalagens;
- Testes com novas funcionalizações para adicionar propriedades antimicrobianas e assim aumentar o tempo de prateleira dos alimentos.

REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, J.; GEORGE, S. C.; MULLER, R.; KALARIKKAL, N.; THOMAS, S. Materials for polymer nanocomposites. In: THOMAS, S.; MULLER, R.; ABRAHAM, J. **Rheology and processing of polymer nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, 2016. p. 1–28.
- AHMAD, H.; FAN, M.; HUI, D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. **Composites Part B: Engineering**, v. 145, p. 270–280, 2018.
- AKPAN, E. I.; SHEN, X.; WETZEL, B.; FRIEDRICH, K. Design and synthesis of polymer nanocomposites. **Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles**, p. 47–83, 2019.
- ALADEKOMO, J. B.; BRAGG, R. H. Structural transformations induced in graphite by grinding: analysis of 002 X-ray diffraction line profiles. **Carbon**, v. 28, n. 6, p. 897–906, 1990.
- ALBDIRY, M.; YOUSIF, B.; KU, H.; LAU, K. A critical review on the manufacturing processes in relation to the properties of nanoclay/polymer composites. **Journal of Composite Materials**, v. 47, n. 9, p. 1093–1115, 2012.
- ALBERT, E. L.; ABDULLAH, C. A. C.; SHIROSHAKIC, Y. Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized with magnetic nanoparticle via simple emulsion method. **Results in Physics**, v. 11, p. 944–950, 2018.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 28, n. 1-2, p. 1–63, 2000.
- ALSHAMMARI, B. A.; AL-MUBADDEL, F. S.; KARIM, M. R.; HOSSAIN, M.; AL-MUTAIRI, A. S.; WILKINSON, A. N. Addition of Graphite Filler to Enhance Electrical, Morphological, Thermal, and Mechanical Properties in Poly (Ethylene Terephthalate): Experimental Characterization and Material Modeling. **Polymers**, v. 11, n. 9, 1411, 2019.
- ALZARI, V.; NUVOLI, D.; SCOGNAMILLO, S.; PICCININI, M.; GIOFFREDI, E.; MALUCELLI, G.; MARCEDDU, S.; SECHI, M.; SANNA, V.; MARIANI, A. Graphene-containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide) prepared by frontal polymerization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 24, p. 8727–8733, 2011.
- ALZATE-CARVAJAL, N.; BASIUK, E. V.; MEZA-LAGUNA, V.; PUENTE-LEE, I.; FARÍAS, M. H.; BOGDANCHIKOVA, N.; BASIUK, V. A. Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines. **RSC Advances**, v. 6, n. 114, p. 113596–113610, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D-638-10**: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. 2010.

AOYAMA, S.; ISMAIL, I.; PARK, Y. T.; YOSHIDA, Y.; MACOSKO, C. W.; OUGIZAWA, T. Polyethylene Terephthalate/Trimellitic Anhydride Modified Graphene Nanocomposites. **ACS Applied Nano Materials**, v. 1, n. 11, 2018.

AOYAMA, S.; PARK, Y. T.; OUGIZAWA, T.; MACOSKO, C. W. Melt crystallization of poly(ethylene terephthalate): Comparing addition of graphene vs. carbon nanotubes. **Polymer**, v. 55, n. 8, p. 2077–2085, 2014.

ARAUJO, C. M. B. DE; ASSIS FILHO, R. B. DE; BAPTISTTELLA, A. M. S.; NASCIMENTO, G. F. O. DO; COSTA, G. R. B. DA; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; SOBRINHO, M. A. DA M. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. **Materials Research Express**, v. 5, n.6, p. 1-28, 2018.

BAGHERI, H.; ROOSTAIE, A. Roles of inorganic oxide nanoparticles on extraction efficiency of electrospun polyethylene terephthalate nanocomposite as an unbreakable fiber coating. **Journal of Chromatography A**, v. 1375, p.8–16, 2014.

BALDOVINO, F. H.; QUITAIN, A. T.; DUGOS, N. P.; ROCES, S. A.; KOINUMA, M.; YUASA, M.; KIDA, T. Synthesis and characterization of nitrogen-functionalized graphene oxide in high-temperature and high-pressure ammonia. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 113924–113932, 2016.

BAZYLEWSKI, P.; FANCHINI, G. Graphene: Properties and Applications. **Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology**, v. 1, n. 2, p. 287-304, 2019.
BONDAVALLI, P. Carbon and Its New Allotropes. **Graphene and Related Nanomaterials**, p. 1–40, 2018.

BRETAS, R. E. S.; D'avila, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. 2. ed. São Carlos, SP: UFSCar, 2000. 257p.

BRODIE, B. C. XXIII. - Researches on the atomic weight of graphite. **Quarterly Journal of the Chemical Society of London**, v. 12, p. 261-268, 1860.

BURCHFIELD, L. A.; FAHIM, M. A.; WITTMAN, R. S.; DELODOVICI, F.; MANINI, N. Novamene: A new class of carbon allotropes. **Heliyon**, v. 3, n. 2, 2017.

CALIMAN, C. C.; MESQUITA, A. F.; CIPRIANO, D. F.; FREITAS, J. C. C.; COTTA, A. A. C.; MACEDO, W. A. A.; PORTO, A. O. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. **RSC Advances**. v. 8, p. 6136-6145, 2018.

CALLISTER JR.; W. D. **Ciência e engenharia dos materiais**: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.

CAMPOS, J. M.; FERRARIA, A. M.; BOTELHO DO REGO, A. M.; RIBEIRO, M. R.; BARROS-TIMMONS, A. Studies on PLA grafting onto graphene oxide and its effect on the ensuing composite films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 166, p. 122–132, 2015.

CAMPOS, K. A. **Avaliação do comportamento de superfícies de fratura por fractais mistos em materiais de diferentes classes**. 2014. 134 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

CANEVAROLO JR.; S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos engenheiros**. 3. ed. São Paulo: Artliber, 2010. 208p.

CERQUEIRA, M. A.; TORRES-GINER, S.; LAGARON, J. M. Nanostructured Multilayer Films. **Nanomaterials for Food Packaging**, p. 147–171, 2018.

CHEE, W. K.; LIM, H. N.; HUANG, N. M.; HARRISON, I. Nanocomposites of graphene/polymers: a review. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 83, p. 68014–68051, 2015.

CHEN, K.; TIAN, Q.; TIAN, C.; YAN, G.; CAO, F.; LIANG, S.; WANG, X. Mechanical Reinforcement in Thermoplastic Polyurethane Nanocomposite Incorporated with Polydopamine Functionalized Graphene Nanoplatelet. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 41, p. 11827–11838, 2017.

CHEN, Y.; YAO, X.; ZHOU, X.; PAN, Z.; GU, Q. Poly(lactic acid)/Graphene Nanocomposites Prepared via Solution Blending Using Chloroform as a Mutual Solvent. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 9, p. 7813–7819, 2011.

CHENG, M.; HUANG, L.; WANG, Y.; TANG, J.; WANG, Y.; ZHAO, Y.; LIU, G.; ZHANG, Y.; KIPPER, M. J.; BELFIORE, L. A.; RANIL, W. S. Recent developments in graphene-based/nanometal composite filter membranes. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 7, n. 76, p. 47886–47897, 2017.

CHOWREDDY, R. R.; NORD-VARHAUG, K.; RAPP, F. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites: Rheology, Thermal and Mechanical Properties. **Journal of Polymers and the Environment**, 2018.

COSTA, M. C. F.; SOUZA, M. R. M.; LARRUDE, D. R. G.; FECHINE, G. J. M. Adhesion between graphene and polymers: A surface analysis perspective. **Express Polymer Letters**, v. 13, n.1, p. 52–64, 2019.

CUI, X.; ZHANG, C.; HAO, R.; HOU, Y. Liqui-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. **Nanoscale**, v. 3, p. 2118–2126, 2011.

DIVAKARAN, N.; ZHANG, X.; KALE, M. B.; SENTHIL, T.; MUBARAK, S.; DHAMODHARAN, D.; WU, L.; WANG, J. Fabrication of surface modified graphene oxide/unsaturated polyester nanocomposites via in-situ polymerization: Comprehensive property enhancement. **Applied Surface Science**, v. 502, n. 144164, 2020.

DUAN, X.; YU, B.; YANG, T.; WU, Y.; YU, H.; HUANG, T. In Situ Polymerization of Nylon 66/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites. **Journal of Nanomaterials**, p. 1–9, 2018.

ENAYATI, M.; NEMAT, A.; ZARRABI, A.; SHOKRGOZAR, M. A. The role of oxygen defects in magnetic properties of gamma-irradiated reduced graphene oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 784, p. 134-148, 2019.

FARIA, G. S.; LIMA, A. M.; BRANDÃO, L. P.; COSTA, A. P. DA, NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22 (Supl.1), 2018.

FATHY, M.; GOMAA, A.; TAHER, F. A.; EL-FASS, M. M.; KASHYOUT, A. E.-H. B. Optimizing the preparation parameters of GO and rGO for largescale production. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 12, p. 5664–5675, 2016.

FOWKES, F. M. Attractive Forces at Interfaces. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 56, n. 12, p. 40-52, 1964.

FRAGA, T. J. M.; DE LIMA, L. E. M.; DE SOUZA, Z. S. B.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. DE L.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Amino-Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects. **Environmental Science and Pollution**, v. 25, p. 1-10, 2018.

FU, S. SUN, Z.; HUANG, P.; LI, Y.; HU, N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. **Nano Materials Science**, n. 1, v. 1, p. 2 – 30, 2019.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A.; **Ensaios de Materiais**. 2.ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2012.

GAZULLA, M. F.; RODRIGO, M.; BLASCO, E.; ORDUÑA, M. Nitrogen determination by SEM-EDS and elemental analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 42, n. 5, p. 394–401, 2013.

GEORGAKILAS, V.; PERMAN, J. A.; TUCEK, J.; ZBORIL, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 2015.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M.-C.; CARREAU, P. J.; TON-THAT, M.-T. Morphological and rheological properties of PET/clay nanocomposites. **Rheologica Acta**, v. 52, n. 1, p. 59–74, 2013.

GHASEMI, A.; IMANI, R.; YOUSEFZADEH, M.; BONAKDAR, S.; SOLOUK, A.; FAKHRZADEH, H. Studying the Potential Application of Electrospun Polyethylene Terephthalate/Graphene Oxide Nanofibers as Electroconductive Cardiac Patch. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 308, n. 8, 1900187, p. 1-13, 2019. doi:10.1002/mame.201900187

GOOD, R. J.; VAN OSS, C. J. The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies. **Modern Approaches to Wettability**, p. 1–27, 1992.

HATEL, R.; MAJDOUB, S. E.; BAKOUR, A.; KHENFOUCH, M.; BAITOUL, M. Graphene oxide/Fe₃O₄ nanorods composite: structural and Raman investigation. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1081, p. 8-11, 2018.

HIRATA, M.; GOTOU, T.; HORIUCHI, S.; FUJIWARA, M.; OHBA, M. Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles. **Carbon**, v. 42, n. 14, p. 2929–2937, 2004.

HIRSCH, A. The era of carbon allotropes. **Nature Materials**, v. 9, n.11, p. 868–871, 2010.

HUANG, C.; QIAN, X.; YANG, R. Thermal conductivity of polymers and polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 132, p. 1–22, 2018.

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

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56–58, 1991.

IONIȚĂ, M.; VLĂSCEANU, G. M.; WATZLAWEK, A. A.; VOICU, S. I.; BURNS, J. S.; IOVU, H. Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials. **Composites Part B: Engineering**, v. 121, p. 34–57, 2017.

ISO/TR 18401:2017 Nanotechnologies — Plain language explanation of selected terms from the ISO/IEC 80004 series.

ISTRATE, O. M.; PATON, K. R.; KHAN, U.; O'NEILL, A.; BELL, A. P.; COLEMAN, J. N. Reinforcement in melt-processed polymer–graphene composites at extremely low graphene loading level. **Carbon**, v. 78, p. 243–249, 2014.

JAHANDIDEH, S.; SHIRAZI, M. J. S.; TAVAKOLI, M. Mechanical and thermal properties of octadecylamine-functionalized graphene oxide reinforced epoxy nanocomposites. **Fibers and Polymers**, v. 18, n. 10, p. 1995–2004, 2017.

JEAN SERGE, E.; ALLA, J. P.; BELIBI, P. D. B.; MBADCAM, K. J.; FATHIMA, N. N. Clay/polymer nanocomposites as filler materials for leather. **Journal of Cleaner Production**, v. 237, n. 117837, 2019.

KARMAKOV, I. Wetting or non-wetting liquid? **Physics Education**, v. 35, n. 6, p. 435–438, 2000.

KASSAEE, M. Z.; MOTAMEDI, E.; MAJDI, M. Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide/polystyrene: Fabrication and characterization of a promising nanocomposite. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 540–549, 2011.

KHALIL, D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. **New Journal of Chemistry**, n. 40, p. 2547-2553, 2016.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908-931, 2017.

KHASRAGHI, S. S.; REZAEI, M. Preparation and characterization of UHMWPE/HDPE/MWCNT melt-blended nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 28, n. 3, p. 305–326, 2013.

KIM, H.; KOBAYASHI, S.; ABDURRAHIM, M. A.; ZHANG, M. J.; KHUSAINOVA, A.; HILLMYER, M. A.; ABDALA, A. A.; MACOSKO, C. W. Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods. **Polymer**, n. 8, v. 52, p. 1837–1846, 2011.

KIM, Y. J.; KAHNG, Y. H.; KIM, N.; LEE, J.-H.; HWANG, Y.-H.; LEE, S. M.; CHOI, S. M.; KIM, W. B.; LEE, K. Impact of synthesis routes on the chemical, optical, and electrical properties of graphene oxides and its derivatives. **Current Applied Physics**, v. 15, n. 11, p. 1435–1444, 2015.

KONG, Y.; HAY, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. **Polymer**, v. 43, n. 14, p. 3873–3878, 2002.

KORIVI, N. S. Preparation, characterization, and applications of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites. In: **Manufacturing of Nanocomposites with Engineering Plastics**, p. 167–198, 2015.

LEE, X. J.; HIEW, B. Y. Z.; LAI, K. C.; LEE, L. Y.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; RIGBY, S. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 163–180, 2019.

LIU, F.; WU, L.; SONG, Y.; XIA, W.; GUO, K. Effect of molecular chain length on the properties of amine-functionalized graphene oxide nanosheets/epoxy resins nanocomposites. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 57, p. 45987–45995, 2015.

LIU, W.; CHENG, L.; LI, S. Review of electrical properties for polypropylene based nanocomposite. **Composites Communications**, v. 10, p. 221–225, 2018.

LIU, Y.; WU, H.; CHEN, G. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content based on in situ ball milling. **Polymer Composites**, v. 37, n. 4, p. 1190–1197, 2016.

LOSTE, J.; LOPEZ-CUESTA, J.-M.; BILLON, L.; GARAY, H.; SAVE, M. Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. **Progress in Polymer Science**, v. 89, p. 133–158, 2019.

LV, W.-F.; ZHOU, Z.-H.; ZHANG, Q.; LUO, W.-L.; WANG, H.-Z.; MA, D.-S.; ZHANG, L.; WANG, R.; ZHANG, L. Wetting of polymer surfaces by aqueous solutions of branched cationic Gemini surfactants. **Soft Matter**, v. 33, p. 6725–6731, 2019.

MA, G.; ZHANG, M.; ZHU, L.; CHEN, H.; LIU, X.; LU, C. Facile synthesis of amine-functional reduced graphene oxides as modified quick, easy, cheap, effective, rugged and safe adsorbent for multi-pesticide residues analysis of tea. **Journal of Chromatography A**, n. 1531, p. 22–31, 2018.

MAISANABA, S.; PICHARDO, S.; JORDÁ-BENEYTO, M.; AUCEJO, S.; CAMEÁN, A. M.; JOS, Á. Cytotoxicity and mutagenicity studies on migration extracts from nanocomposites with potential use in food packaging. **Food and Chemical Toxicology**, v. 66, p. 366–372, 2014.

MAJESTÉ, J.-C. Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites: Theory, Practice, and New Challenges. In: THOMAS, S.; MULLER, R.; ABRAHAN, J. **Rheology and processing of polymer nanocomposites**. New York: John Wiley & Sons, 2016. p. 1–28.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais da engenharia**. 1ª ed. São Paulo: Editora Edgard Bluchel LTDA. 1991.

MEHDINIA, A.; HEYDARI, S.; JABBARI, A. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide-Fe₃O₄@polydopamine and application for adsorption of lead ions: Isotherm and kinetic studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, n. 121964, 2020.

MOKHOTHU, T. H.; MTIBE, A.; MOKHENA, T. C.; MOCHANE, M. J.; OFOSU, O.; MUNIYASAMY, S.; TSHIFULARO, C. A.; MOTSOENENG, T. S. MECHANICAL, Thermal and Viscoelastic Properties of Polymer Composites Reinforced with Various Nanomaterials. In: Inamuddin, Thomas S.; Kumar Mishra R.; Asiri A. (eds) **Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites**. Springer, Cham, 2019. p. 185–213.

MORAES, S. B.; BOTAN, R.; LONA, L. M. F. Síntese e caracterização de nanocompósitos de poliestireno/hidroxissal lamelar. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 18–21, 2014.

MOSNÁČKOVÁ, K.; KOLLÁR, J.; HUANG, Y.-S.; HUANG, C.-F.; MOSNÁČEK, J. Synthesis Routes of Functionalized Nanoparticles. **Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles**, p. 1–46, 2019.

MÜLLER, K.; BUGNICOURT, E.; LATORRE, M.; JORDA, M.; SANZ, Y. E.; LAGARON, J. M.; MIESBAUER, O.; BIANCHIN, A.; HANKIN, S.; BÖLZ, U.; PÉREZ, G.; JESDINSZKI, M.; LINDNER, M.; SCHEUERER, Z.; CASTELLÓ, S. SCHMID, M. Review on the Processing and Properties of Polymer Nanocomposites and Nanocoatings and Their Applications in the Packaging, Automotive and Solar Energy Fields. **Nanomaterials**, v. 7, n. 4, p. 74–121, 2017.

MUÑOZ, P. A. R.; OLIVEIRA, C. F. P.; AMURIN, L. G.; RODRIGUEZ, C. L. C.; NAGAOKA, D. A.; TAVARES, M. I. B.; DOMINGUES, S. H.; ANDRADE, R. J. E.; FECHINE, G. J. M. Novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2D materials as fillers. **Express Polymer Letter**, v. 12, p. 930–945, 2018.

MURAL, P. K. S.; SHARMA, M.; MADRAS, G.; BOSE, S. A critical review on *in situ* reduction of graphene oxide during preparation of conducting polymeric nanocomposites. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 32078–32087, 2015.

MYLVAGANAM, K.; ZHANG, L. In Situ Polymerization on Graphene Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 6, p. 2817–2823, 2013.

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

OĞUZ, O.; MONFARED ZANJANI, J. S.; SOYTAŞ, S. H.; MENCELOĞLU, Y. Z. Specific Interactions and Self-Organization in Polymer/Functionalized Nanoparticle Systems. **Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles**, p. 85–117, 2019.

OLIVEIRA, A. E. F.; PEREIRA, A. C.; BETTIO, G. B.; TARLEY, C. R. T. Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho. **Rev. Virtual Quim.**, v. 11, n. 3, p. 866-877, 2019a.

OLIVEIRA, C. F. P.; MUÑOZ, P. A. R.; SANTOS, M. C. C.; MEDEIROS, G. S.; SIMIONATO, A.; NAGAOKA, D. A.; SOUZA, E. A. T.; DOMINGUES, S. H.; FECHINE, G. J. M. Tuning of surface properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites. **Polymer Composites**, 2017.

OLIVEIRA, Y. D. C.; AMURIN, L. G.; VALIM, F. C. F.; FECHINE, G. J. M.; ANDRADE, R. J. E. The role of physical structure and morphology on the photodegradation behaviour of polypropylene-graphene oxide nanocomposites. **Polymer**, v. 176, p. 146–158, 2019b.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. 3ª ed. São Paulo: Hemus. 2006.

PAPAGEORGIOU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites. **Progress in Materials Science**, v. 90, p. 75–127, 2017.

PAPAGEORGIOU, D. G.; LIU, M.; LI, Z.; VALLÉS, C.; YOUNG, R. J.; KINLOCH, I. A. Hybrid poly(ether ether ketone) composites reinforced with a combination of carbon fibres and graphene nanoplatelets. **Composites Science and Technology**, v. 175, p. 60-68, 2019.

PARVINZADEH, M.; MORADIAN, S.; RASHIDI, A.; YAZDANSHENAS, M.-E. Surface characterization of polyethylene terephthalate/silica nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 9, p. 2792–2802, 2010.

PAVIA, Donald L.; Lampman, Gary M.; Kriz, George S.; Vyvyan, James R. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. CENGAGE Learning, 2010. 700p.

PIÑAR, G.; STERFLINGER, K.; ETTENAUER, J. QUANDT, A.; PINZARI, F. A Combined Approach to Assess the Microbial Contamination of the Archimedes Palimpsest. **Microb Ecol**, v. p. 69, 118–134, 2015.

POTTS, J. R.; DREYER, D. R.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011.

QIU, G.; WANG, Q.; WANG, C.; LAU, W.; GUO, Y. Polystyrene/Fe₃O₄ magnetic emulsion and nanocomposite prepared by ultrasonically initiated miniemulsion polymerization. **Ultrasonics Sonochemistry**, n. 14, v. 1, p. 55–61, 2007.

RABELLO, M. S., WELLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3, n. 2, p. 1-9, 2008.

RAHAMAN, M.; ALDALBAHI, A.; BHAGABATI, P. Preparation/Processing of Polymer–Carbon Composites by Different Techniques. Carbon-Containing Polymer Composites, **Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, Singapore**. p. 99–124, 2018.

RANA, S.; JONNALAGADDA, S. B. Cu doped amine functionalized graphene oxide and its scope as catalyst for selective oxidation. **Catalysis Communications**, v. 100, n. 183–186, 2017.

REHMAN, G. U.; ISMAIL, A. F.; GOH, P. S.; REZAEI-DASHT ARZHANDI, M.; ISMAIL, N. APTES and TEOS modified binary recyclable hybrid $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{GO}$ nanocomposite for photocatalytic dye removal. **Jurnal Teknologi**, n. 80, v. 4, p. 157–164, 2018.

REN, S.; RONG, P.; YU, Q. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 11940–11955, 2018.

ROTH, A.; SCHIERL, C.; FERRER-RUIZ, MINAMEYER C.; HERRANZ, M. A.; MARTÍN, N.; GULDI, D. M. Low-Dimensional Carbon Allotropes: Ground- and Excited-State Charge Transfer with NIR-Absorbing Heptamethine Cyanine. **Chem**, v. 3, n. 1, p. 164-173, 2017.

SEDAGHAT, E.; ROSTAMI, A. A.; GHAEMY, M.; ROSTAMI, A. Characterization, thermal degradation kinetics, and morphological properties of a graphene oxide/poly (vinyl alcohol)/starch nanocomposite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 136, n. 2, 2019.

SHABAFROOZ, V.; BANDLA, S.; ALLAHKARAMI, M.; HANAN, J. C. Graphene/polyethylene terephthalate nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Journal of Polymer Research*, v. 25, n. 12, 2018.

SHAKEEL, N.; AHAMED, M. I.; AHMED, A.; INAMUDDIN, RAHMAN, M. M.; ASIRI, A. M. Functionalized magnetic nanoparticle-reduced graphene oxide nanocomposite for enzymatic biofuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 52, p. 28294-28304, 2019.

SHANMUGHARAJ, A. M.; YOON, J. H.; YANG, W. J.; RYU, S. H. Synthesis, characterization, and surface wettability properties of amine functionalized graphene oxide films with varying amine chain lengths. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 401, p. 148–154, 2013.

SHAW, D.J. **Introdução à química de colóides e de superfícies**. Trad. De J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SHIM, S. H.; KIM, K. T.; LEE, J. U.; JO, W. H. Facile method to functionalize graphene oxide and its application to poly(ethylene terephthalate)/graphene composite. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4184–4191, 2012.

SHIMIZU R. N.; DEMARQUETTE N. R.: Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 1831–1845, 2000.

SILVA, D. D.; SANTOS, W. F.; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Matéria (Rio J.)**, v.18, n. 2, p. 1216-1272, 2013.

SINGH, S. B.; SINGH, A. The Third Allotrope of Carbon: Fullerene an Update. **International Journal of Chem Tech Research**, v.5, n.1, p. 167-171, 2013.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, n. 28, v. 11, p. 1539–1641, 2013.

SMITH, A. T.; LACHANCE A. M.; ZENG, S. LIU, B.; SUN, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31-47, 2019.

SMITH, W. F.; Hashemi, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5ª ed. Porto Alegre: AMGH Editora LTDA. 2012.

SOLOMONS, T. W. Graham; Fryhle, Craig B. **Química Orgânica**. v. 1, 9. ed. LTC, 2009. 674p.

STAUDENMAIER, L.; Verfahren zur darstellung der graphitsäure. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft**, v. 31, p. 1481-1487, 1898.

SUK, J. W.; PINER, R. D.; AN, J.; RUOFF, R. S. Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. **ACS Nano**, v. 4, n. 11, p. 6557–6564, 2010.

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

UYOR, U. O.; POPOOLA, A. P.; POPOOLA, O.; AIGBODION, V. S. Energy storage and loss capacity of graphene-reinforced poly(vinylidene fluoride) nanocomposites from electrical and dielectric properties perspective: A review. **Advances in Polymer Technology**, v. 37, n. 8, p. 2838-2858, 2018.

VEGA, J. F.; MARTÍNEZ-SALAZAR, J.; TRUJILLO, M.; ARNAL, M. L.; MÜLLER, A. J.; BREDEAU, S.; DUBOIS, P. Rheology, Processing, Tensile Properties, and Crystallization of Polyethylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 42, n. 13, p. 4719–4727, 2009.

VIEIRA SEGUNDO, J. E. D.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54–57, 2016.

WANG, C.; LAN, Y.; YU, W.; LI, X.; QIAN, Y.; LIU, H. Preparation of amino-functionalized graphene oxide/polyimide composite films with improved mechanical, thermal and hydrophobic properties. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 11–19, 2016a.

WANG, P.; TANG, S.; SHENG, F.; CAI, J.; FEI, P.; NAWAZ, A.; WALAYAT, N.; JAVAID, A. B. XIONG, H. Crystallization, thermal stability, barrier property, and aging resistance application of multi-functionalized graphene oxide/poly(lactide)/starch nanocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1208–1220, 2019.

WANG, W.; TANG, B.; JU, B.; GAO, Z.; XIU, J.; ZHANG, S. Fe₃O₄-functionalized graphene nanosheet embedded phase change material composites: efficient magnetic- and sunlight-driven energy conversion and storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v.5, n. 3, p. 958–968, 2016b.

WEI, J. PENG, S.; XUE, B.; YANG, Z. QIN, S.; YUAB, J.; XU, G. Effect of silane functionalized graphene prepared by a supercritical carbon dioxide process on the barrier properties of polyethylene terephthalate composite films, **Royal Society of Chemistry Adv.**, v. 9, n. 38, p. 21903-21910, 2019.

WEI, J.; VO, T.; INAM F. Epoxy/graphene nanocomposites – processing and properties: a review. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, p. 73510–73524, 2015.

WELLEN, R. M. R. Effect of polystyrene on poly(ethylene terephthalate) crystallization. **Mat. Res.**, v. 17, n. 6, p. 1620-1627, 2014.

XING, L.; WANG, Y.; WANG, S.; ZHANG, Y.; MAO, S.; WANG, G.; LIU, J.; HUANG, L.; LI, H.; BELFIORE, L. A.; TANG, J. Effects of Modified Graphene Oxide on Thermal and Crystallization Properties of PET. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 613, 2018.

XU, K.; ZHANG, J.; HAO, X.; ZHANG, C.; WEI, N.; ZHANG, C. Wetting Properties of Defective Graphene Oxide: A Molecular Simulation Study. **Molecules**, v. 23, n. 6, p. 1439, 2018.

XU, Q.; WANG, C.; WANG, B.; CHEN, Y.; WANG, H. In situ polymerization and characterization of graphite nanoplatelet/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites for construction of melt-spun fibers. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 7, n. 53, p. 33477–33485, 2017.

YAN, H.; TAO, X.; YANG, Z.; LI, K.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R. Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue. **Journal of Hazardous Materials**. n. 268, p. 191–198, 2014.

YANG, T.; YANG, J.; SHI, L.; MÄDER, E.; ZHENG, Q. Highly flexible transparent conductive graphene/single-walled carbon nanotube nanocomposite films produced by Langmuir–Blodgett assembly. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 5, n. 30, p. 23650–23657, 2015.

ZAINAL ABIDIN, A. S.; YUSOH, K.; JAMARI, S. S.; ABDULLAH, A. H.; ISMAIL, Z. Surface functionalization of graphene oxide with octadecylamine for improved thermal and mechanical properties in polybutylene succinate nanocomposite. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 8, p. 3499–3522, 2018.

ZANJANI, J. S. M.; OKAN, B. S.; MENCELOGLU, Y. Manufacturing of multilayer graphene oxide/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites with tunable crystallinity, chain orientations and thermal transitions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 176, p. 58-67, 2016.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?* **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539, 2013.

ZHAN, C.; YU, G.; LU, Y.; WANG, L.; WUJCIKB, E.; WEI, S. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, p. 1569-1585, 2017.

ZHANG, H.-B.; ZHENG, W.-G.; YAN, Q.; YANG, Y.; WANG, J.-W.; LU, Z.-H.; JI, G.-Y.; YU, Z.-Z. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. **Polymer**, v. 51, n. 5, p. 1191–1196, 2010.

ZHANG, X.; YAO, Z.; ZHANG, S.; YAO, K.; YU, T. Tensile Piezoresistive Behavior of Polyethylene Terephthalate/Carbon Black Composite. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 6, p. 04018107 1-7, 2018.

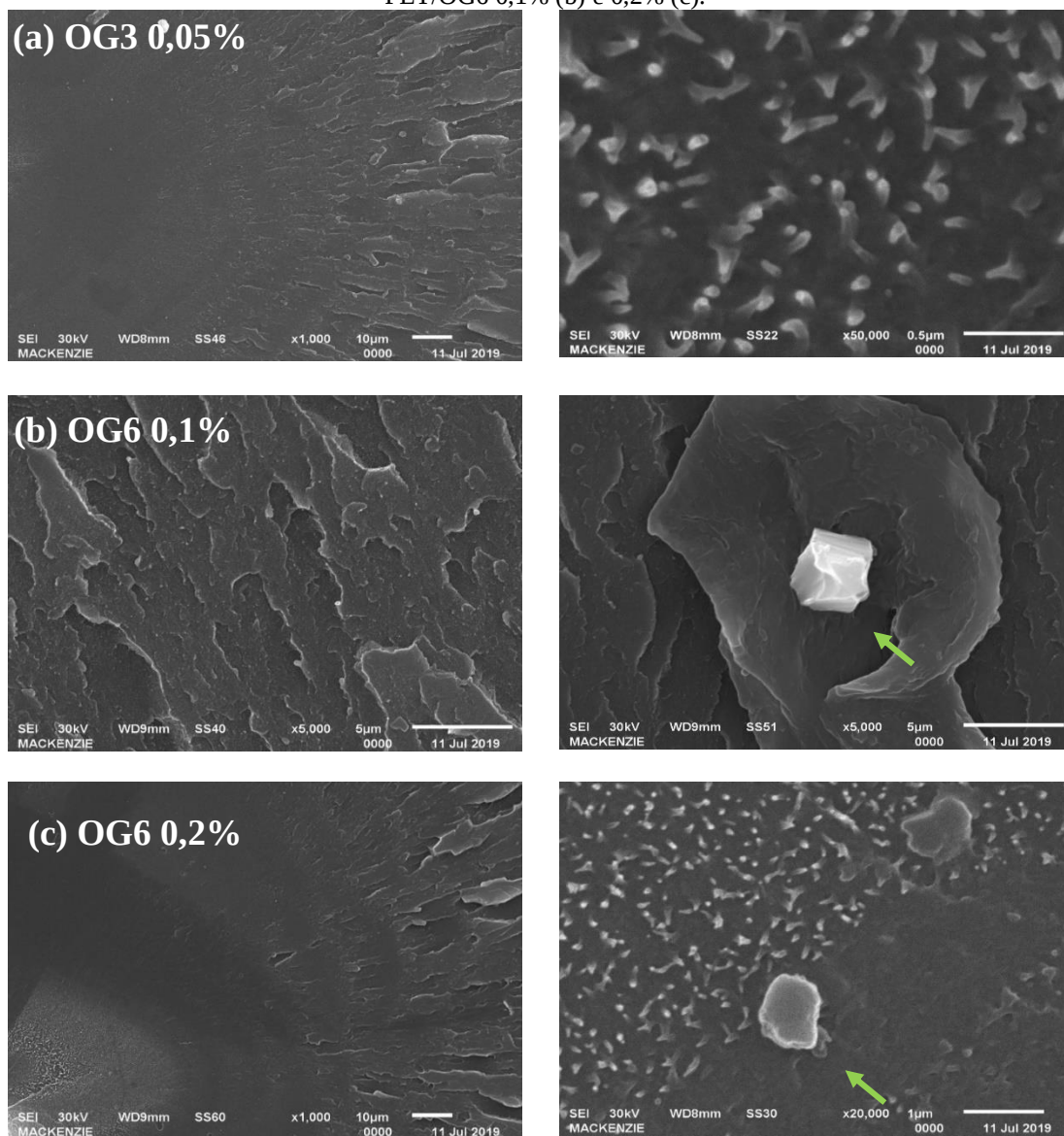
ZHAO, Y.; CHEN, J.; ZOU, L.; XU, G.; GENG, Y. Facile one-step bioinspired mineralization by chitosan functionalized with graphene oxide to activate bone endogenous regeneration. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, n. 122174, 2019.

ZHOU, K.; JIANG, S.; BAO, C.; SONG, L.; WANG, B.; TANG, G.; HU, Y. GUI, Z. Preparation of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with molybdenum disulfide (MoS₂): structural characteristics and markedly enhanced properties. **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 2, n. 31, p. 11695-11703, 2012.

APÊNDICE A - MICROGRAFIAS DOS NANOCOMPÓSITOS (MEV)

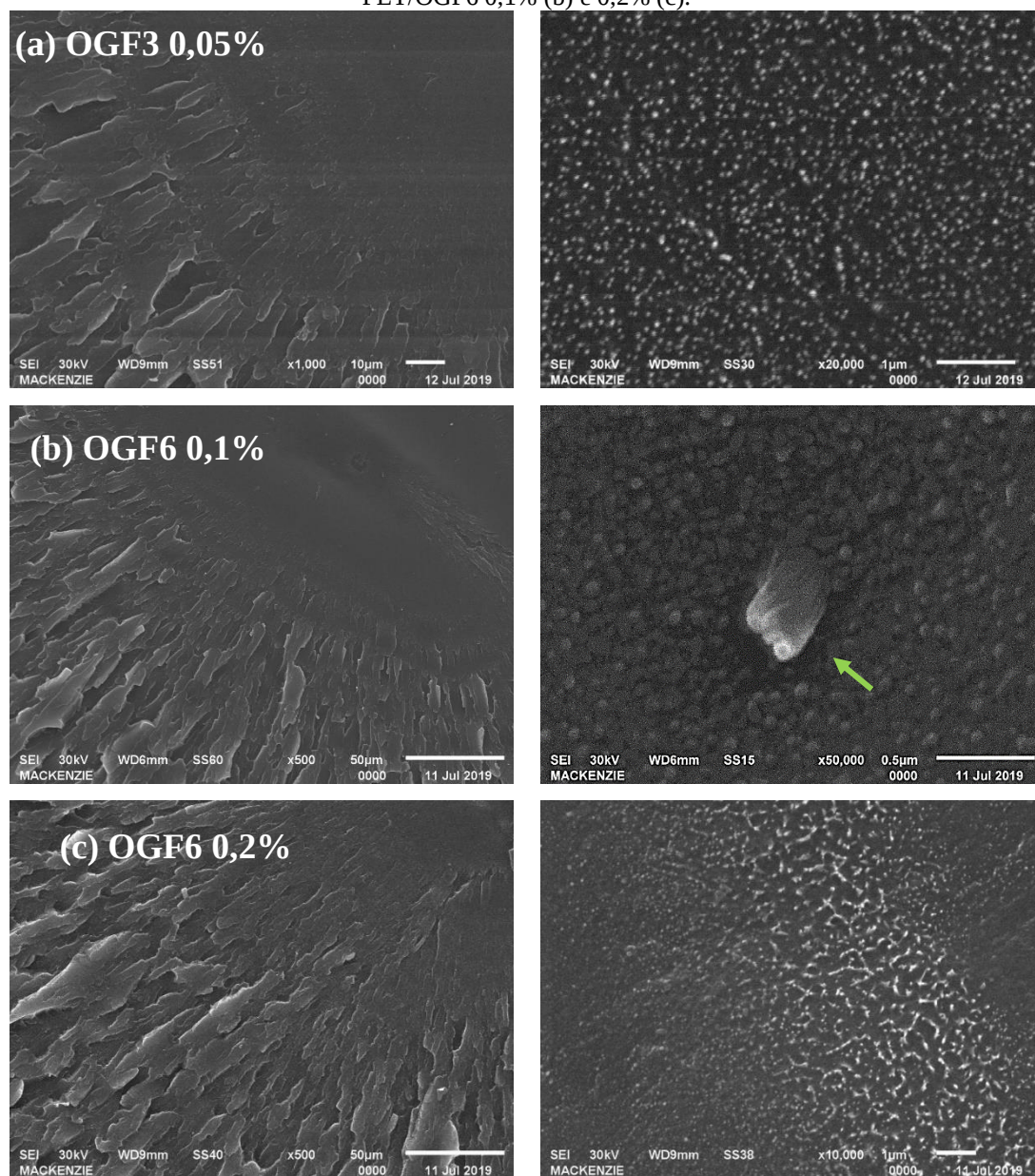
As demais micrografias do PET/OG3, PET/OG6, PET/OGF3 e PET/OGF6 são apresentadas nas Figuras 1A e 2A.

Figura 1A - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para PET/OG3 0,05% (a), PET/OG6 0,1% (b) e 0,2% (c).



Fonte: A autora, 2020

Figura 2A - Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para PET/OGF3 0,05% (a), PET/OGF6 0,1% (b) e 0,2% (c).



Fonte: A autora, 2020

APÊNDICE B – ÂNGULO DE CONTATO

Os parâmetros de Ângulo de contato com a água e etileno glicol, a energia livre de superfície e as componentes polar e dispersiva são apresentados nas Tabelas 1B e 2B.

Tabela 1B – Resultados da análise de ângulo de contato para os nanocompósitos PET/OG3 e PET/OG6 e do PETr

	PETr	PET/OG3			PET/OG6		
		0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%
AC (água) (rad·s ⁻¹)	78,5	78,9	83,2	82,9	84,6	80,2	79,1
AC (EG) (rad·s ⁻¹)	71,4	66,0	64,5	69,2	70,8	69,0	63,8
Componente polar (mJ·m ⁻²)	23,1	17,7	10,6	14,3	13,1	18,2	15,6
Componente dispersiva (mJ·m ⁻²)	4,0	8,2	14,0	8,9	8,9	6,8	10,4
Energia livre de superfície (mJ·m ⁻²)	27,1	25,9	24,6	23,1	22,1	24,9	26,0

Fonte: a autora, 2020

Tabela 2B – Resultados da análise de ângulo de contato para os nanocompósitos PET/OGF3 e PET/OGF6 e do PETr

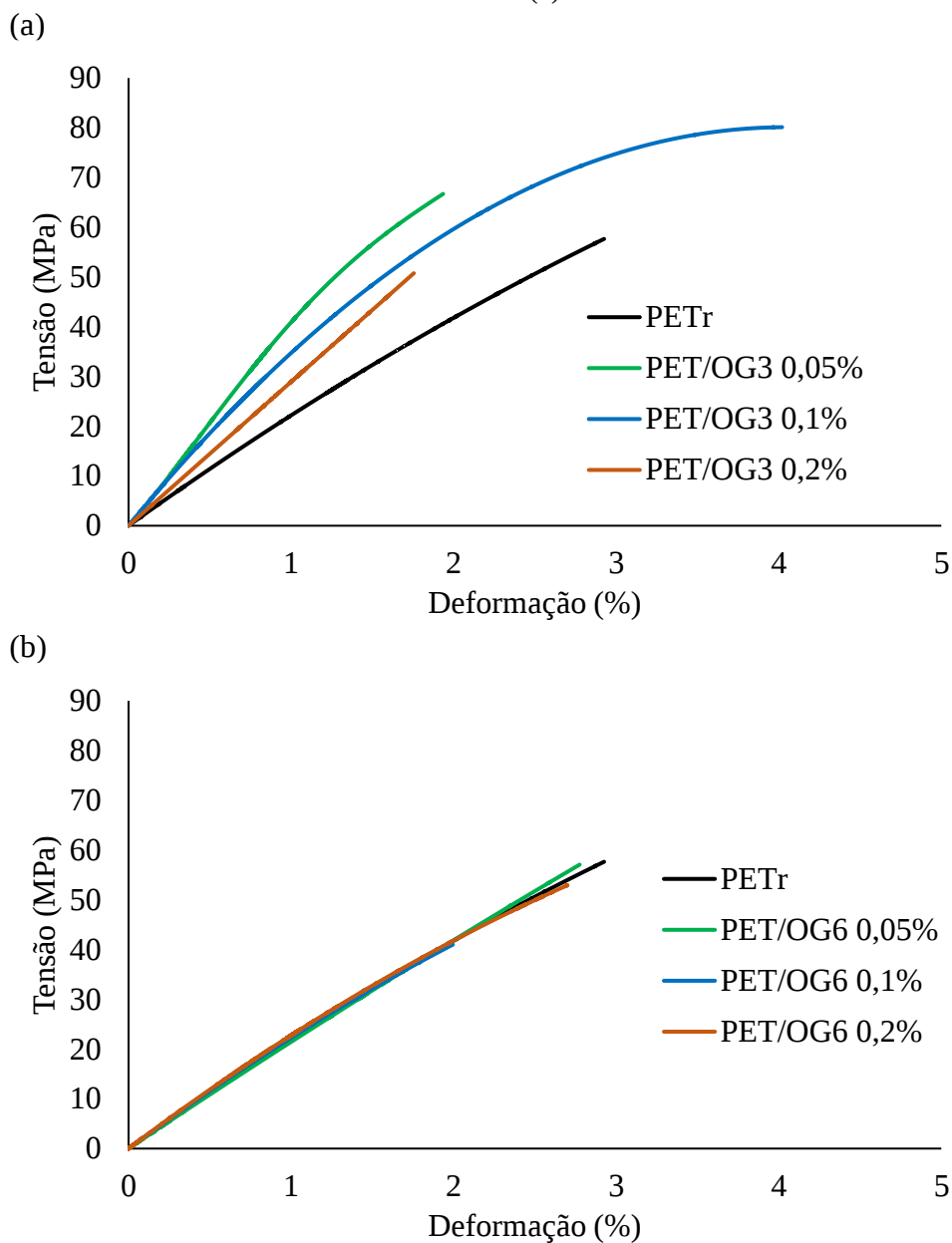
	PETr	PET/OGF3			PET/OGF 6		
		0,05%	0,1%	0,2%	0,05%	0,1%	0,2%
AC (água) (rad·s ⁻¹)	78,5	84,3	86,7	88,8	78,5	83,7	86,0
AC (EG) (rad·s ⁻¹)	71,4	71,4	71,4	67,1	71,4	69,7	70,8
Componente polar (mJ·m ⁻²)	23,1	14,0	10,8	6,1	23,1	13,6	11,3
Componente dispersiva (mJ·m ⁻²)	4,0	8,1	10,3	17,6	4,0	9,1	10,2
Energia livre de superfície (mJ·m ⁻²)	27,1	22,1	21,2	23,7	27,1	22,7	21,6

Fonte: a autora, 2020

APÊNDICE C – ENSAIOS MECÂNICOS

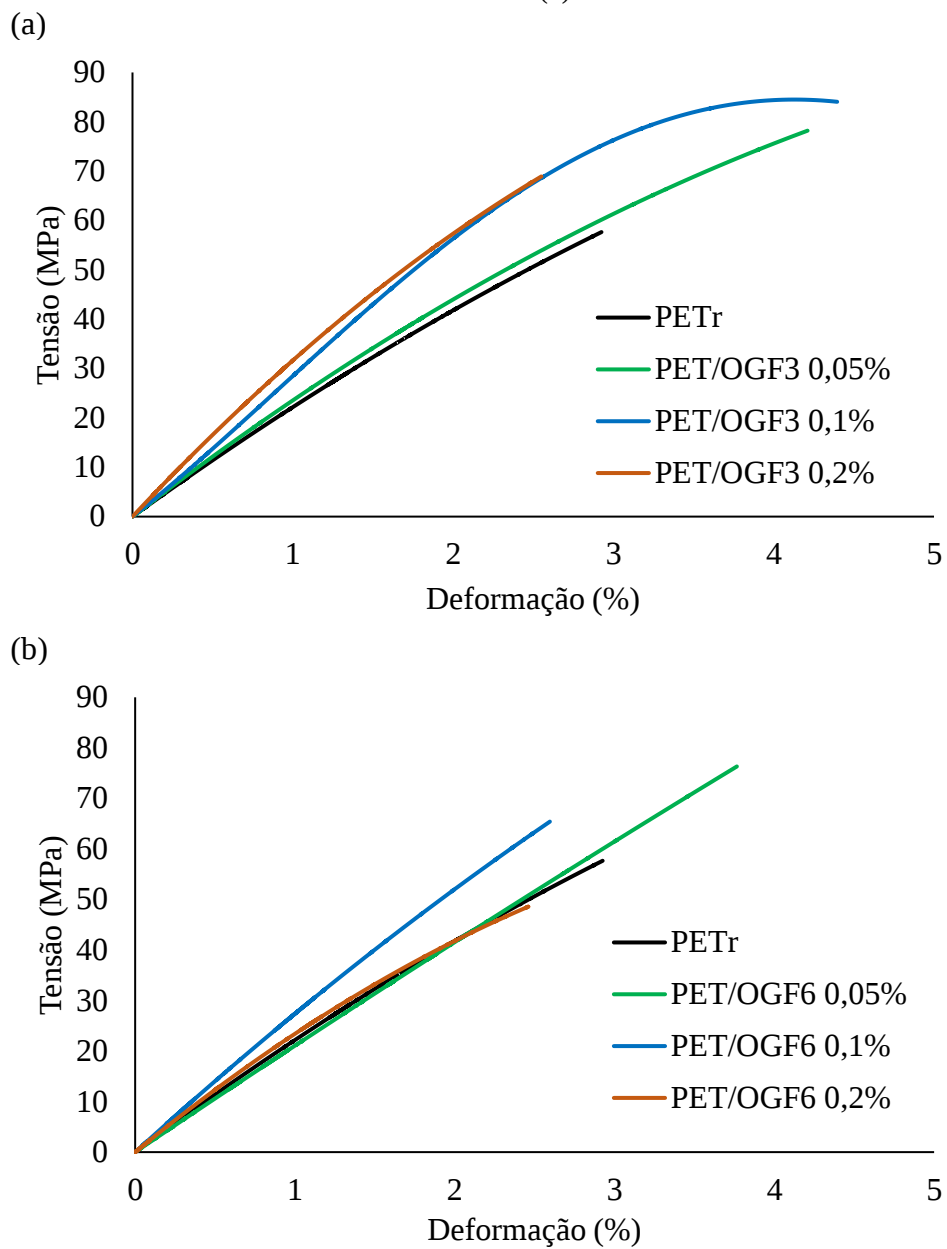
Os gráficos de tensão e deformação para os nanocompósitos em comparação ao material puro roto-processado (PETr) são apresentados nas Figuras 1C e 2C. Os dados de tensão máxima (σ_m), deformação na ruptura (ϵ), tenacidade e módulo de elasticidade (E) para PETr e nanocompósitos estão descritos nas Tabelas 1C e 2C.

Figura 1C - Gráficos de tensão (MPa) versus deformação (%) para o PET/OG3 (a) e PET/OG6 (b)



Fonte: a autora, 2020

Figura 2C – Gráficos de tensão (MPa) *versus* deformação (%) para o PET/OGF3 (a) e PET/OGF6 (b)



Fonte: a autora, 2020

Tabela 1C – Valores e percentuais de aumento dos parâmetros de tensão máxima (σ_m) e de deformação na ruptura (ϵ) para PETr e nanocompósitos

Materiais	Teor da carga	σ_m (MPa)	%	ϵ (%)	%
PETr	-	58,97 $\pm$ 1,85	-	2,34 $\pm$ 0,27	-
PET/OG3	0,05%	65,47 $\pm$ 7,81	11%	2,00 $\pm$ 0,36	-14%
	0,1%	78,15 $\pm$ 2,96	32%	3,96 $\pm$ 0,56	69%
	0,2%	51,97 $\pm$ 2,29	-11%	1,75 $\pm$ 0,10	-25%
PET/OGF3	0,05%	77,60 $\pm$ 1,89	32%	3,80 $\pm$ 0,60	62%
	0,1%	81,04 $\pm$ 3,04	38%	4,38 $\pm$ 0,88	87%
	0,2%	64,31 $\pm$ 6,30	9%	2,63 $\pm$ 0,28	12%
PET/OG6	0,05%	58,52 $\pm$ 4,79	-0,8%	2,77 $\pm$ 0,56	18%
	0,1%	45,23 $\pm$ 3,84	-23%	1,95 $\pm$ 0,26	-17%
	0,2%	57,86 $\pm$ 4,75	-2%	2,71 $\pm$ 0,30	16%
PET/OGF6	0,05%	68,35 $\pm$ 4,02	16%	3,82 $\pm$ 0,45	63%
	0,1%	62,14 $\pm$ 2,87	5%	2,49 $\pm$ 0,30	6%
	0,2%	56,95 $\pm$ 2,98	-3%	2,33 $\pm$ 0,29	-0,7%

Fonte: a autora, 2020

Tabela 2C – Valores e percentuais de aumento dos parâmetros de tenacidade e módulo de elasticidade (E) para PETr e nanocompósitos

Materiais	Teor da carga	Tenacidade (kJ/m³)	%	E (GPa)	%
PETr	-	688,13 ± 191,87	-	2,40 ± 0,15	-
PET/OG3	0,05%	739,81 ± 250,37	8%	2,78 ± 0,18	16%
	0,1%	2070,94 ± 697,88	201%	2,90 ± 0,45	21%
	0,2%	504,61 ± 55,01	-27%	2,66 ± 0,31	11%
PET/OGF3	0,05%	1616,79 ± 355,86	135%	2,52 ± 0,19	5%
	0,1%	2448,79 ± 696,62	256%	2,81 ± 0,32	18%
	0,2%	923,27 ± 216,75	34%	3,18 ± 0,12	33%
PET/OG6	0,05%	788,72 ± 109,51	15%	2,35 ± 0,31	-2%
	0,1%	380,20 ± 90,04	-45%	2,30 ± 0,06	-4%
	0,2%	971,98 ± 196,55	41%	2,21 ± 0,16	-8%
PET/OGF6	0,05%	1469,28 ± 410,40	113%	2,51 ± 0,19	5%
	0,1%	757,17 ± 134,84	10%	2,94 ± 0,14	23%
	0,2%	706,67 ± 114,45	3%	2,96 ± 0,12	24%

Fonte: a autora, 2020