



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES

THAÍSES BRUNELLE SANTANA DE LIMA

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM
SENSORES E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Recife

2019

THAÍSES BRUNELLE SANTANA DE LIMA

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM
SENSORES E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Área de concentração: Fontes Renováveis de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Lopes Barros de Araújo.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

L732c Lima, Thaíses Brunelle Santana de.
 Compósitos poliméricos de grafeno para aplicação em sensores
 e blindagem eletromagnética. / Thaíses Brunelle Santana de Lima. -
 Recife, 2019.
 116 f. : il.

 Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo.
 Coorientadora: Profa. Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo.

 Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
 Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e
 Nucleares, 2019.
 Inclui referências.

 1. Engenharia nuclear. 2. Grafeno. 3. PVA. 4. PANI. 5.
 Materiais antiestáticos. 6. Sensores. I. Araújo, Elmo Silvano de,
 orientador. II. Araújo, Patrícia Lopes Barros de, coorientadora. III.
 Título.

621.48 CDD (22. ed.)

UFPE (BDEN 2020-01)

THAÍSES BRUNELLE SANTANA DE LIMA

**COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE GRAFENO PARA APLICAÇÃO EM
SENSORES E BLINDAGEM ELETROMAGNÉTICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Tecnologias Energéticas e Nucleares.

Aprovada em: 19/12/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Araújo dos Santos Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Juliana de Almeida Yanaguizawa Lucena (Examinadora Externa)
Instituto Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Pietro Paolo Jorge C. G. P. de Oliveira e Silva (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Renata Francisca da Silva Santos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças e saúde durante toda essa jornada, iluminando mais uma etapa da minha vida.

À minha família, presente de todas as formas. Aos meus pais, por acreditarem que o conhecimento seria o único caminho para o crescimento; assim como às minhas irmãs, por fazerem parte desta jornada. Ao meu esposo, por ser meu maior incentivador.

Ao meu orientador, professor Elmo Araújo, por abrir as portas do grupo de pesquisa e contribuir para minha evolução e processo de aprendizagem, sendo uma pessoa de grande importância para minha vida profissional.

À professora Patrícia Araújo, coorientadora, de extrema importância para meu aprendizado, estando sempre disponível para contribuir e mostrar caminhos indispensáveis ao desenvolvimento e aperfeiçoamento do trabalho.

Aos membros do comitê de acompanhamento do doutorado - professores Pietro Paolo, Juliana Almeida e Ana Paula Pacheco - por sempre apresentarem significantes contribuições, correções e incentivo.

Ao grupo LPN. A cada estudante que passou pelo grupo e trocou experiências para os estudos e para a vida. Às professoras Renata Silva e Kátia Aquino, por cada ajuda e contribuição. Em especial às amigas, que me acompanham desde o início, Valdilene, Lindomar e Andreza - vocês tornaram a caminhada mais leve!

Ao Departamento de Energia Nuclear, pelo acolhimento e a todos os professores pelas contribuições. Aos Laboratórios do CETENE, DF, DQF e GAMALAB, pela utilização dos equipamentos, possibilitando o desenvolvimento deste trabalho. A esta Universidade e à FACEPE, pelo suporte financeiro.

A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação, toda a minha gratidão.

RESUMO

O grafeno é um alótropo do carbono que apresenta excelentes características elétricas, ópticas e mecânicas. Suas propriedades são de grande interesse em diferentes campos da indústria, além de ser um dos principais aditivos em compósitos poliméricos, a fim de unir as características desses materiais e obter diferentes compostos como, por exemplo, melhoria das características condutoras. Neste trabalho reporta-se a obtenção do grafeno a partir do grafite, através do método de redução química do óxido de grafeno. Processos de modificação da estrutura do óxido com determinados grupos, favoreceram a utilização do material em diferentes matrizes poliméricas, formando compósitos com características fundamentais para aplicações específicas, a saber, materiais para embalagens e/ou tintas de proteção antiestática, materiais eficientes contra blindagem eletromagnética e compostos como ativos em sensores químicos do gás hidrogênio. O óxido de grafeno, modificado e reduzido com aminoácidos, foi obtido de forma a evitar o uso de reagentes tóxicos, tornando-se um material com boas propriedades elétricas e com ótima dispersão em água. Dessa forma, foi possível utilizá-lo como aditivo em uma matriz de polivinil álcool (PVA) que também é solúvel em água, levando à preparação de filmes homogêneos, com baixo limiar de percolação, ou seja, passando de material isolante para semicondutor mesmo com baixas concentrações de aditivo (0,5%). Esses filmes compósitos semicondutores, puderam ser avaliados quando às suas propriedades elétricas e térmicas para aplicações como materiais antiestáticos e, com alterações de determinados parâmetros, se mostraram promissores como materiais para blindagem eletromagnética - podendo substituir materiais comerciais a base de metais. Por outro lado, fazendo uso de uma modificação covalente com polianilina (PANI), o mesmo óxido de grafeno foi preparado através de modificação superficial com com fenilenodiamina e caracterizado quanto a sua capacidade sensora, juntamente com a PANI, na presença de gás hidrogênio. Sendo, então, apresentados diferentes compósitos a partir de um mesmo aditivo, o grafeno, que pode resultar em novos materiais eletrônicos com distintas aplicações.

Palavras-chave: Grafeno. PVA. PANI. Materiais antiestáticos. Sensores.

ABSTRACT

Graphene is a carbon allotrope that has excellent electrical, optical and mechanical characteristics. Its properties are of great interest in different fields of industry, besides being one of the main additives in polymer composites, in order to unite the characteristics of these materials and to obtain different compounds with, for example, improvement of the conductive characteristics. In this work we report the production of graphene from graphite, through the method of chemical reduction of graphene oxide. Modification processes of oxide structure with certain groups favored the use of the material in different polymeric matrices, forming composites with fundamental characteristics for specific applications, namely packaging materials and / or antistatic protection inks, efficient materials against electromagnetic shielding and compounds as active in chemical hydrogen gas sensors. Graphene oxide, modified and reduced with amino acids, was obtained in order to avoid the use of toxic reagents, becoming a material with good electrical properties and excellent dispersion in water. Thus, it was possible to use it as an additive in a water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) matrix, leading to the preparation of homogeneous films with low percolation threshold, that is, from insulating to even semiconductor material with low additive concentrations (0.5%). These semiconductor composite films could be evaluated for their electrical and thermal properties for applications as antistatic materials and, with changes in certain parameters, have shown promise as electromagnetic shielding materials - and can replace commercial metal-based materials. On the other hand, using a covalent modification with polyaniline (PANI), the same graphene oxide was prepared by surface modification with phenylenediamine and characterized by sensing capacity, together with PANI, in the presence of hydrogen gas. Therefore, different composites are presented from the same additive, graphene, which can result in new electronic materials in different applications.

Keywords: Graphene. PVA. PANI. Antistatic materials. Sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Alótropos do Carbono	16
Figura 2 –	Estrutura das camadas de grafite	18
Figura 3 –	Obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite	20
Figura 4 –	Estrutura do PVA e seu precursor acetato de vinila	24
Figura 5 –	Estrutura dos principais polímeros condutores	26
Figura 6 –	Formas isolante e condutora do Polipirrol	27
Figura 7 –	Estruturas da polianilina de acordo com o estado de oxidação	29
Figura 8 –	Mecanismo de dopagem da polianilina	29
Figura 9 –	Ilustração do processo de percolação de um sistema	34
Figura 10 –	Ilustração do limiar de percolação no compósito	35
Figura 11 –	Classificação dos sólidos de acordo com a estrutura de bandas	37
Figura 12 –	Ilustração do mecanismo de dopagem da polianilina	39
Figura 13 –	Esquema do mecanismo de um sensor químico de gás	45
Figura 14 –	Mecanismos de blindagem eletromagnética	48
Figura 15 –	Fluxograma de cada etapa para obtenção dos materiais e suas aplicações	52
Figura 16 –	Estrutura dos diferentes aminoácidos	54
Figura 17 –	Esquema da síntese do RGO funcionalizado com fenilenodiamina	57
Figura 18 –	Esquema para medição da EB	59
Figura 19 –	Configuração experimental para teste do sensor	60
Figura 20 –	Espectros de FTIR-ATR das diferentes etapas para obtenção do GO	63
Figura 21 –	Espectro de FTIR-ATR do GO modificado superficialmente com (a) histidina e glicina, (b) β -alanina, fenilalanina	64
Figura 22 –	Espectros FTIR-ATR do GO reduzido com hidrazina e com cisteína	64
Figura 23 –	Padrões de DRX para o grafite, GO e RGO	65
Figura 24 –	Espectros FTIR-ATR do GO modificado com os diferentes aminoácidos, reduzidos com hidrazina	66

Figura 25 –	Espectros FTIR do GO modificado com fenilalanina (a) e histidina (b), ambos reduzidos com L-cisteína	67
Figura 26 –	Espectro UV-Vis das soluções de Histidina em diferentes concentrações (esquerda) e curva Absorbância versus Concentração	68
Figura 27 –	Espectro UV-Vis das soluções de Fenilalanina em diferentes concentrações (esquerda) e curva Absorbância versus Concentração	68
Figura 28 –	Espectro UV-Vis de soluções de GO e RGO com Histidina comparado aos espectros de soluções de histidina	69
Figura 29 –	Espectro UV-Vis de soluções de GO e RGO com Fenilalanina comparado aos espectros de soluções de fenilalanina	70
Figura 30 –	Termogramas do Grafite e óxido de grafeno (GO), antes e depois da modificação com aminoácidos Fenilalanina (Phe-GO) e Histidina (His-GO)	71
Figura 31 –	Termogramas do óxido de grafeno modificado com fenilalanina, antes (Phe-GO) e após a redução com cisteína (Phe-RGO)	72
Figura 32 –	Termogramas do óxido de grafeno modificado com histidina, antes (His-GO) e após a redução com cisteína (His-RGO)	73
Figura 33 –	Imagens dos filmes de (a) PVA e dos compósitos (b) PVA/GO, (c) PVA/RGO (reduzido com L-cisteína) e PVA/RGO modificado com (d) β -alanina (e) fenilalanina (f) histidina – Todos os compósitos apresentam concentração de 0,5 wt% de carga	74
Figura 34 –	Curvas de TGA do PVA e dos compósitos PVA/RGO - modificação com fenilalanina	76
Figura 35 –	Curvas de TGA do PVA e dos compósitos PVA/RGO – modificação com Histidina	77
Figura 36 –	Termogramas para o PVA, RGO modificado com histidina e os compósitos PVA/His-RGO com 15% e 30%	78
Figura 37 –	TGA e DTG do PVA e compósitos com 0,5wt%	79
Figura 38 –	Energia de ativação para o primeiro estágio de degradação do	

PVA	82
Figura 39 – Energia de ativação para o primeiro estágio de degradação do PVA/Phe-RGO	82
Figura 40 – Energia de ativação para o primeiro estágio de degradação do PVA/His-RGO	83
Figura 41 – Condutividade elétrica dos compósitos (a) PVA/Phe-RGO e (b) PVA/His-RGO em diferentes concentrações de carga	84
Figura 42 – Valores dos expoentes críticos dos compósitos PVA/RGO modificado com (A) Fenilalanina e (B) Histidina	85
Figura 43 – Filmes de (a) PVA, PVA/ RGO modificado com histidina com concentrações de (b) 0,5% e (c) 30%	87
Figura 44 – Montagem do Equipamento para análise da EB dos filmes compósitos	88
Figura 45 – Eficiência de Blindagem (EB) do filme compósito (PVA/grafeno)	89
Figura 46 – Espectros FTIR do GO, GO modificado com PPD e RGOPPD (reduzido com hidrazina)	90
Figura 47 – Polimerização interfacial da anilina com RGOPPD	90
Figura 48 – Espectros FTIR da PANI e do compósito PANI/RGOPPD	91
Figura 49 – Espectros FTIR da PANI e seus compósitos com RGOPPD	92
Figura 50 – Condutividade elétrica dos compósitos polianilina/grafeno	93
Figura 51 – Termograma do GO e GOPPD	94
Figura 52 – Termograma da polianilina e polianilina com diferentes concentrações de RGOPPD	95
Figura 53 – Resposta elétrica da PANI às diferentes concentrações de gás H ₂	97
Figura 54 – Resposta elétrica da PANI/RGOPPD (5%) às diferentes concentrações de gás H ₂	98
Figura 55 – Resposta elétrica dos materiais sensores em concentração de 1% de H ₂ na mistura com ar sintético	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns tipos de materiais carbonáceos: método de preparação, morfologia e principais características	17
Tabela 2 – Classificação dos polímeros segundo suas propriedades termomecânicas	22
Tabela 3 – Classificação e aplicação dos compósitos poliméricos de acordo com a resistividade elétrica	33
Tabela 4 – Funções utilizadas para cada método e suas referências	42
Tabela 5 – Dados de concentração do aminoácido histidina em soluções de GO retirados a partir da curva de calibração	69
Tabela 6 – Dados de concentração do aminoácido fenilalanina em soluções de GO retirados a partir da curva de calibração	70
Tabela 7 – Dados da análise termogravimétrica para o óxido de grafeno modificado e reduzido	73
Tabela 8 – Parâmetros térmicos e de cristalinidade dos filmes de PVA e PVA/Phe-RGO	76
Tabela 9 – Parâmetros térmicos e de cristalinidade dos sistemas PVA e PVA/His-RGO	77
Tabela 10 – Parâmetros térmicos dos sistemas PVA e PVA/His-RGO com concentrações de 15% e 30 wt%	78
Tabela 11 – Dados termogravimétricos do PVA e compósitos com 0,5% de carga	80
Tabela 12 – Energia de Ativação para principal etapa de decomposição do PVA e seus compósitos, encontrados por diferentes métodos com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2)	81
Tabela 13 – Condutividade elétrica dos compósitos antes e após a irradiação gama	86
Tabela 14 – Parâmetros térmicos dos sistemas GOPPD e RGOPPD	94
Tabela 15 – Parâmetros térmicos dos sistemas Pani e Pani-RGOPPD	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CT	Condutividade Térmica
CVD	em inglês, <i>Chemical Vapour Deposition</i>
DMF	Dimetilformamida
DMM	Distribuição de Massa Molar
DRX	Difração de Raio X
DSC	em inglês, <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EB	Efetividade de Blindagem
EMI	em inglês, <i>Electromagnetic Interference</i>
FTIR	em inglês, <i>Fourier Transform Infrared</i>
GE	Grafite Expandido
GEsf	Grafite Esfoliado
GI	Grafite Intercalado
GO	Óxido de Grafeno
HIS-RGO	Óxido de Grafeno Reduzido e modificado com Histidina
IEM	Interferência Eletromagnética
PAC	Poliacetileno
PANI	Polianilina
PE	Polietileno
PHE-RGO	Óxido de Grafeno Reduzido e modificado com Fenilalanina
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PPD	Fenilenodiamina
PPy	Polipirrol
PS	Poliestireno
Pth	Politiofeno
PVA	Álcool Polivinílico
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RC	Resistência ao Calor
RGO	Óxido de Grafeno Reduzido
RGOPPD	Óxido de Grafeno Reduzido e modificado com Fenilenodiamina
TGA	em inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	Materiais carbonáceos	16
2.2	Rotas de obtenção do grafeno	19
2.3	Polímeros e compósitos poliméricos	21
2.3.1	Polímeros convencionais	21
2.3.1.1	<i>Polivinil álcool (PVA)</i>	<i>23</i>
2.3.2	Polímeros condutores	25
2.3.2.1	<i>Polianilina (PANI)</i>	<i>28</i>
2.3.3	Compósitos poliméricos	30
2.3.3.1	<i>Interação polímeros/carga</i>	<i>31</i>
2.3.3.2	<i>Condutividade em compósitos poliméricos</i>	<i>32</i>
2.3.3.3	<i>Teoria da percolação</i>	<i>33</i>
2.3.3.4	<i>Teoria das bandas</i>	<i>36</i>
2.4	Comportamento térmico em materiais poliméricos	40
2.5	Sensores químicos de hidrogênio	43
2.5.1	Conceitos básicos na detecção de gases	43
2.6	Materiais para blindagem eletromagnética e proteção antiestática	46
2.6.1	Conceitos de interferência eletromagnética	47
2.6.2	Materiais de proteção antiestática	49
3	MATERIAIS E MÉTODO	52
3.1	Preparação do óxido de grafeno	52
3.1.1	Redução e modificação do óxido de grafeno	53
3.1.1.1	<i>Modificação superficial do GO com aminoácidos</i>	<i>53</i>
3.1.1.2	<i>Redução química do GO</i>	<i>54</i>
3.1.1.3	<i>Aminoácidos em solução de ninhidrina</i>	<i>55</i>
3.2	Materiais para blindagem e proteção antiestática	55
3.3	Compósitos de grafeno modificado covalentemente com polianilina	56
3.4	Caracterização das amostras	57

3.4.1	Determinação da resistência elétrica	58
3.4.2	Análise da eficiência de blindagem e detecção de gás	59
3.4.2.1	<i>Efetividade de blindagem</i>	59
3.4.2.2	<i>Sistema para sensores de gás</i>	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1	Caracterização do óxido de grafeno	62
4.1.1	Análise espectroscópica	62
4.1.2	Análise UV-Vis: Quantificação de aminoácido	67
4.1.3	Análise térmica	70
4.2	Materiais para blindagem eletromagnética e proteção antiestática	74
4.2.1	Análise térmica	74
4.2.1.1	<i>Energia de Ativação</i>	78
4.2.2	Condutividade elétrica dos filmes compósitos	83
4.2.2.1	<i>Influência da irradiação gama nos compósitos PVA/His-RGO</i>	86
4.2.3	Eficiência de blindagem	87
4.3	Obtenção dos compósitos de grafeno modificado covalentemente	89
4.3.1	Análise espectroscópica	89
4.3.2	Condutividade elétrica	92
4.3.3	Análise térmica	93
4.3.4	Testes de sensibilidade ao H ₂	96
5	CONCLUSÃO	100
6	PERSPECTIVAS	102
	REFERÊNCIAS	103

1 INTRODUÇÃO

O carbono é um elemento não metálico pertencente à família 14 da tabela periódica, que apresenta quatro elétrons na camada de valência. Este elemento possui comportamento químico complexo, sendo capaz de formar cadeias longas fortemente ligadas. Na natureza, o grafite é uma das formas alotrópicas do carbono mais abundante, e diferentes alótropos são bem conhecidos como diamante, fulerenos, nanotubos de carbono e o grafeno (MAHAN, 1993; SENGUPTA et al., 2011).

As áreas de aplicação dos derivados do carbono se estendem desde a fabricação de contatos elétricos, eletrodos, lubrificantes, até o uso em sensores químicos, dispositivos optoeletrônicos e como reforço em compósitos. Esta vasta possibilidade de uso deve-se às características como boa condutividade elétrica e térmica, ação lubrificante, flexibilidade, que são encontradas nos materiais carbonáceos (STANKOVICH et al., 2006).

Ao se incorporar derivados de carbono a polímeros, tem-se uma gama de potenciais aplicações do material compósito pela união de propriedades que se tornam alternativas interessantes em distintas áreas de atuação, como dispositivos para armazenamento de energia, supercapacitores e sensores de detecção. Da mesma forma, alguns estudos apontam o uso de compósitos poliméricos com diferentes nanocargas, como nanotubos de carbono e derivados do grafite, como um material muito promissor, com uma resposta cada vez melhor à blindagem contra interferências eletromagnéticas e materiais antiestáticos e de proteção a descargas eletrostáticas (POTTS et al., 2011; WEN et al., 2014).

Os materiais compósitos trazem uma combinação de materiais distintos buscando a melhoria das propriedades individuais de seus constituintes. Nesses materiais tem-se uma matriz com cargas que podem atuar como reforço de uma determinada propriedade ou até mesmo, ao combinarem-se com a matriz, possibilitam a obtenção de propriedades que não seriam possíveis com os materiais isoladamente (CALISTER, 2012). Essa combinação de propriedades, aliada ao modo de processamento e tratamento dado às cargas, permite que os compósitos, em especial os compósitos poliméricos a base de cargas carbonáceas, sejam utilizados em distintos campos de pesquisa, como já citado.

Neste trabalho, o objetivo é apresentar uma combinação de técnicas de fabricação de nanoestruturas carbonáceas, mais especificamente o grafeno modificado por diferentes rotas, inseridas em matrizes poliméricas, a saber o poli (álcool vinílico) (PVA) e a polianilina (PANI). O PVA, uma matriz polimérica biodegradável, solúvel em água - o que dispensa o uso de reagentes tóxicos - é bastante utilizado em vários campos da construção civil e, com algumas modificações, mostra-se promissor para a indústria optoeletrônica (PARAMESWARAN et al., 2017). Por outro lado, a PANI - classificada como um polímero condutor intrínseco - possui características que a coloca como um dos polímeros mais utilizados na fabricação de sensores gasosos, apresentando vantagens como alta sensibilidade e curto tempo de resposta, que podem ser melhoradas através de aditivos como as cargas carbonáceas (KUMAR et al., 2017).

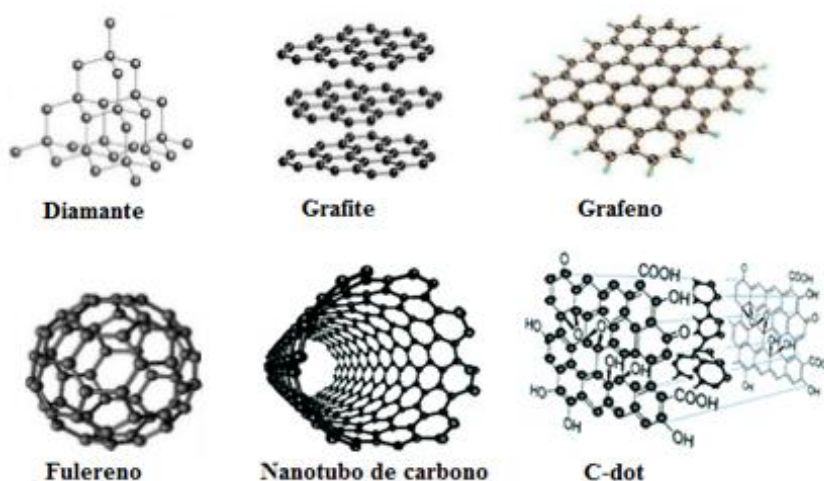
A utilização das matrizes poliméricas citadas, juntamente com cargas de grafeno, visa combinações que poderão resultar em novos sistemas nanométricos, a serem utilizados na produção de dispositivos de diversas naturezas, como detectores de gases e materiais com grande potencial para se tornarem inovadores para blindagem eletromagnética e proteção antiestática.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Materiais Carbonáceos

O carbono, sexto elemento mais abundante na natureza, tem capacidade de se organizar em diferentes arquiteturas, podendo formar longas cadeias e diferentes compostos. Cada forma alótropa do carbono apresenta um arranjo geométrico que a diferencia. Por exemplo, no diamante, cada átomo de carbono liga-se a outros quatro átomos formando um tetraedro regular, enquanto no grafite há várias camadas planares de carbono que tem um arranjo hexagonal, como ilustrado na Figura 1 (MAHAN, 1993; PASTRANA-MARTINEZ et al., 2013).

Figura 1 – Alótropos do Carbono



Fonte: Adaptado de YAN *et al.* (2016).

Ainda na Figura 1 observa-se que diferentes materiais podem ser preparados artificialmente a partir do carbono. Dessa forma, são obtidos os mais variados tipos de substâncias, com diferentes propriedades, a partir de um único elemento. Como exemplo, pode-se citar os nanotubos de carbono, descobertos em 1991 (IJIJIMA, 1991) que desde então têm ganhado notável atenção com suas propriedades elétricas e mecânicas, além de sua proximidade com o grafeno. Nesse caso, um nanotubo de carbono é considerado uma folha de grafeno enrolada como um tubo oco, podendo apresentar parede simples ou múltiplas. Com grande destaque entre os diferentes alótropos, os fulerenos (onde o mais comum é o C₆₀) possuem 12

faces pentagonais com um número diferente de faces hexagonais (YAN et al., 2016). Cada molécula de fulereno funciona como se fosse uma gaiola de carbono puro ligado a outros três carbonos, semelhante ao que acontece com o grafite (KROTO et al., 1985).

Na Tabela 1 são apresentados alguns alótropos do carbono com suas morfologias, propriedades e principais rotas de preparação. Dentre essas rotas, destaca-se a Deposição Química a Vapor (CVD, em inglês, *Chemical Vapour Deposition*), uma técnica onde um ou mais precursores voláteis são transportados pela fase vapor até à câmara de reação, resultando na deposição de dado material em um substrato aquecido. É uma técnica muito usada na formação de filmes sólidos, fibras, revestimentos, produção de materiais de alta pureza, entre outros (CREIGHTON, 2001).

Tabela 1 – Alguns tipos de materiais carbonáceos: método de preparação, morfologia e principais características

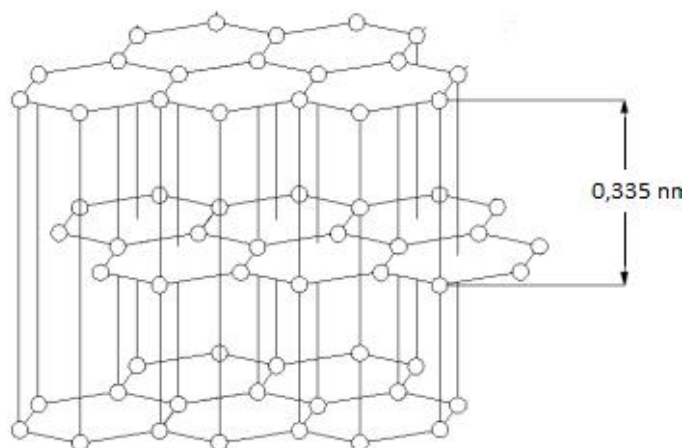
	Fulerenos	Nanotubos de Carbono	Grafite	Grafeno
Métodos de Preparação	CVD; Ablação à laser	Fluoreto; CVD	Evaporação; CVD	CVD; Oxidação/Redução do grafite
Morfologia	Cristal único; Amorfo	Fibras; Cristalino	Cristalino	Cristalino
Principais Características	Semicondutividade elétrica; Atividade catalítica	Condutividade elétrica; Atividade catalítica	Condutividade elétrica; Atividade catalítica	Condutividade elétrica; Flexibilidade

Fonte: Adaptado de YAN et al. (2016).

O grafite é a forma alotrópica do carbono mais estável a 25° e 1 atm. Os átomos de carbono apresentam hibridização sp², formando camadas planares quasi-bidimensionais dispostas paralelamente e unidas por forças de Van der Waals (Figura 2). Entre as camadas a distância é cerca de 0,335 nm e elas podem facilmente deslizar umas sobre as outras, conferindo ao grafite sua característica lubrificante. Na estrutura hexagonal formada pelos átomos existem duplas ligações conjugadas presentes nos diferentes planos permitindo a migração de elétrons, esse

movimento livre dos elétrons explica a condutividade do grafite (BRADY; HUMISTON, 1986).

Figura 2 – Estrutura das camadas de grafite



Fonte: Adaptado de OTHMER; MCKETTA (1964).

Existem diferentes derivados do grafite, dentre eles, destacam-se: grafite expandido, óxido de grafite e grafeno. Este último, que consiste numa única camada dos átomos de carbono, arranjados de forma hexagonal, tem despertado grande interesse devido sua estrutura geométrica, alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente, boa condutividade térmica e alto módulo de Young. Sendo assim, o grafeno possui grande potencial em diferentes áreas de pesquisa, como para materiais da construção civil, lubrificantes, materiais semicondutores e condutores importantes para a eletrônica, blindagem eletromagnética e proteção antiestática, com aplicações nas indústrias aeroespacial e automobilística, por exemplo (SINGH et al., 2011; SARAVANAN et al., 2014).

As diversas formas do grafite vêm sendo estudadas ao longo dos anos e as técnicas de obtenção aprimoradas visando cada aplicação desejada. O grafite pode ser intercalado (GI) com átomos e moléculas diferentes entre suas camadas. Normalmente, a intercalação é feita com ácidos, tais como ácido nítrico e sulfúrico. Quando o GI é exposto a determinada temperatura ou à radiação de micro-ondas o grafite sofre expansão, formando um material vermicular poroso de folhas paralelas de padrão irregular – o grafite expandido (GE) (SENGUPTA et al., 2011).

O óxido de grafite (GO) geralmente é obtido pela inserção de grupos polares na superfície entre as folhas do grafite, usando agentes oxidantes. O método

desenvolvido por Hummers e Offeman (1958) é largamente usado para obtenção do GO, que apresenta estrutura com grupos hidroxila, epóxi, carboxila, dentre outros, tornando esse material bastante hidrofílico podendo ser facilmente esfoliado em água. Durante o processo de oxidação há uma mudança na geometria planar dos átomos de carbono com hibridização sp^2 para uma geometria com hibridização sp^3 distorcida, levando o grafite a perder suas propriedades elétricas tornando o material um isolante elétrico (SCHNIEPP et al., 2006). Alguns trabalhos vêm sugerindo a utilização do óxido de grafite, por exemplo, como aditivo no campo da eletroquímica, sensores eletroanalíticos e até para aplicações biomédicas (ROWLEY-NEALE et al., 2018; SINGH et al., 2018; KUMAR et al., 2018), tanto na sua forma oxidada quanto reduzida - que busca restaurar suas propriedades elétricas. Adicionalmente, o GO é utilizado como uma das principais rotas para se obter o grafeno (AHMADA et al., 2018).

2.2 Rotas de Obtenção do Grafeno

As folhas de grafeno podem ser obtidas por diferentes rotas: CVD da monocamada do grafite numa superfície; esfoliação mecânica do grafite; crescimento epitaxial do grafeno sobre um substrato; sonicação de uma solução de GO, que leva à separação das camadas; redução térmica do GO.

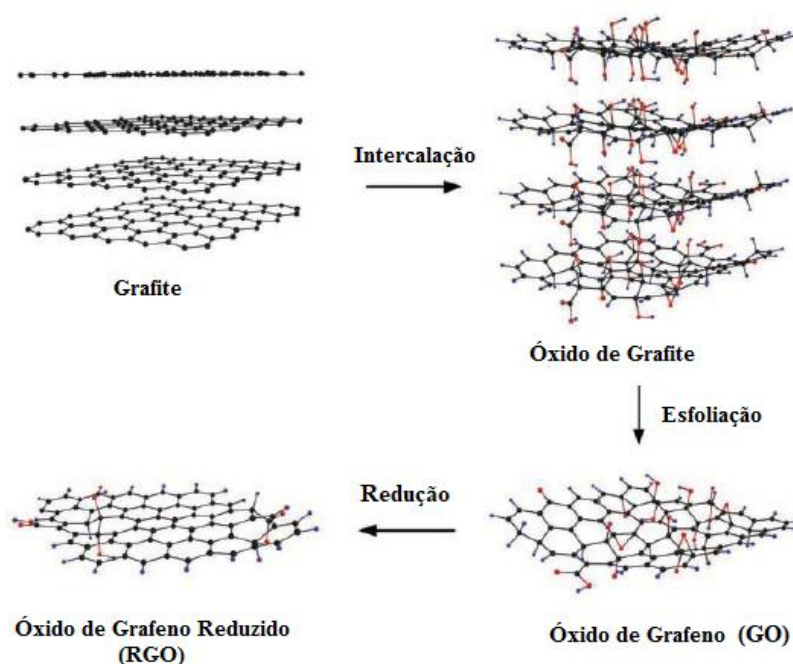
A primeira rota bem-sucedida para produzir nanofolhas de grafeno foi a exfoliação micromecânica do grafite (NOVOSELOV et al., 2004), onde a camada do grafite foi deslocada usando fita adesiva e depois depositada em um substrato de silício, porém não é uma rota de alta produção. No CVD, normalmente, usam-se superfícies metálicas para o crescimento das nanofolhas usando gases hidrocarbonetos como precursores à uma temperatura de deposição aproximadamente de 1000°C . Outra rota promissora para síntese de camadas de folhas de tamanho uniforme é o crescimento epitaxial em substrato de SiC. Esse substrato é aquecido em vácuo, como a taxa de sublimação do silício é maior que a do carbono, o excesso de carbono é deixado para trás na superfície que se arranja para formar as folhas de grafeno (GUO; DONG, 2010; KIM et al., 2010).

Um dos métodos mais eficientes, com baixo custo e produção em larga escala, é a redução química do óxido de grafeno, que permite a deposição do grafeno em qualquer substrato. A partir do grafite oxidado, onde são inseridos diversos grupos

funcionais entre as camadas, tem-se um material solúvel em água e as folhas podem ser separadas por sonicação. Assim, as folhas são separadas e reduzidas quimicamente para recuperar a forma condutora (GUO; DONG; 2010); essas etapas estão ilustradas na Figura 3. Ainda, com a utilização do óxido de grafite é possível obter o óxido de grafeno expandido através do aquecimento brusco numa atmosfera inerte e esse aquecimento é responsável pela exfoliação das folhas de grafeno (KUIIIA et al., 2010; SENGUPTA et al., 2011).

A elevada condutividade elétrica, combinada com a sua resistência, flexibilidade e transparência, tornam o grafeno um material ideal para aplicações em dispositivos eletrônicos que sejam flexíveis, para aplicações na eletrônica; bem como nanocargas em matrizes poliméricas, para diversas aplicações.

Figura 3 – Obtenção do óxido de grafeno reduzido a partir do grafite.



Fonte: Adaptado de BAI *et al.* (2011).

2.3 Polímeros e Compósitos Poliméricos

2.3.1 Polímeros convencionais

Os polímeros são macromoléculas, unidas por ligação covalente, que possuem uma estrutura simples repetida, chamada de mero. Muitos dos polímeros são compostos orgânicos constituídos de longas cadeias formadas por átomos, predominantemente de carbono, podendo estar combinados a outros elementos, como oxigênio e/ou nitrogênio. O processo onde o monômero sofre a reação formando extensas cadeias é chamado de polimerização. Ao final desse processo o comprimento médio da molécula pode ser obtido por uma distribuição de massa molar (DMM) que junto com a estrutura química do polímero determinam as propriedades do material (BLYTHE, 1979; VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009).

Polímeros podem ocorrer naturalmente, como é o caso das borrachas, algodão e proteínas, por exemplo; outros podem ser sintetizados a partir de pequenas moléculas orgânicas e que são largamente usados, como é o caso dos plásticos, materiais fibrosos e algumas borrachas (CALISTER, 2012). Após a Segunda Guerra Mundial houve uma revolução no campo dos materiais, com a expansão dos materiais poliméricos sintéticos, que passaram a substituir materiais comuns, como metais, com propriedades satisfatórias e, muitas vezes, com menor custo (ALPER; NELSON, 1989). Neste contexto, os trabalhos de Karl Ziegler e Giulio Natta sobre a polimerização das olefinas tiveram grande importância para a indústria dos polímeros (NATTA et al., 1955; ZIEGLER et al., 1955). Os catalizadores Ziegler-Natta são objetos de estudo desde 1955, tanto pela aplicação industrial quanto pela relevância econômica e científica, uma vez que são considerados um importante grupo de iniciadores utilizados em processos de polimerização por coordenação (RUDIN, 2015).

Como em outros materiais, as propriedades dos polímeros, que despertaram tanto interesse, estão relacionadas com a estrutura do material (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009) e, de acordo com suas propriedades termomecânicas, os polímeros podem ser classificados em termorrígidos, termoplásticos e elastômeros, cujas principais características estão descritas na Tabela 2 (ALPER; NELSON, 1989).

Tabela 2 – Classificação dos polímeros segundo suas propriedades

Polímeros Sintéticos			
Classificação	Termoplásticos	Elastômeros	Termorrígidos
Quanto ao processamento	Podem ser reconformados quando reaquecidos	Podem ser deformados, mas voltam ao estado inicial quando a tensão é removida	Não podem ser fundidos com calor
Quanto à morfologia	Parcialmente cristalinos ou totalmente amorfos	São amorfos ou com baixa cristalinidade	Completamente amorfos
Estrutura das cadeias	Possuem cadeias lineares e ramificadas	Cadeias cruzadas, porém com mobilidade entre si	Possuem cadeias reticuladas (ligações cruzadas)
Exemplos	Polietileno, Policarbonato	Borrachas	Epóxi, Poliésteres

Fonte: Adaptado de ALPER; NELSON (1989).

Os termoplásticos são largamente fabricados na indústria para as mais diversas utilizações, estando entre os mais comuns o polietileno (PE) – presente em forros industriais, sacolas de lixo e brinquedos e o poli (cloreto de vinila) (PVC) – usado em cabos isolantes, revestimento de azulejos. São muito importantes também os plásticos de engenharia, relativos aos plásticos de alta performance, com ótimas propriedades mecânica, química e estabilidade térmica, além de propriedades dielétricas. Dentre eles destacam-se os acetatos, policarbonatos e poliamidas usados nos mais variados campos da indústria (ALPER; NELSON, 1989; STEVENS, 1998). Os elastômeros, que tem a característica de se recuperar muito rápido após sofrer deformações, são, basicamente, divididos entre os poliuretanos e as borrachas. Como exemplo, pode-se citar o policloropreno, que é uma borracha sintética com alta resistência mecânica e boa estabilidade térmica, muito usada em roupas de mergulho, adesivos, luvas, entre outros (RUDIN, 2015; NEWELL, 2010).

Quanto aos polímeros termorrígidos, são muito conhecidos os fenólicos, usados em conectores de dispositivos eletrônicos e adesivos. Os epóxis também são muito usados como revestimentos; tem-se ainda, os poliésteres que, dentre outras aplicações, são utilizados em espumas de embalagem e revestimentos resistentes quimicamente.

O PVC e o PE, junto com o poliestireno (PS) e polipropileno (PP), estão entre os plásticos mais consumidos no mundo e estima-se que a demanda global subirá cerca de 3,2% até 2021. Com características como alta resistência de abrasão, baixa difusão de umidade e boa flexibilidade, o PVC possui aplicações na construção civil, eletrônica, medicina, embalagens, entre muitas outras (IRANMANESH et al., 2012; YU et al., 2016).

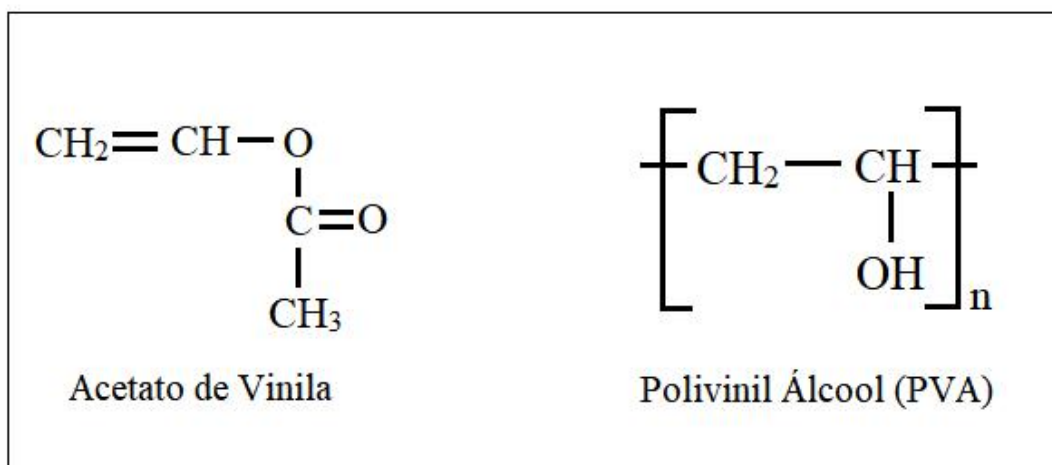
Ali e colaboradores (2015) destacaram a importância do poli(metacrilato de metila) (PMMA) devido suas propriedades física, química, térmica, e devido à ampla possibilidade de aplicação no campo na ótica, biomedicina, sensores e aplicações nanotecnológicas. Dentre os materiais poliméricos que, ao longo dos anos, tiveram vasta aplicação industrial, pode-se destacar o álcool polivinílico (PVA), que começou a ser fabricado há cerca de 90 anos, mas até os dias de hoje é muito utilizado na indústria, em especial na área da construção civil. Parte deste interesse pode ser atribuído à excelente resistência química e boas propriedades físicas do PVA (THONG et al., 2016).

Com suas propriedades de grande interesse industrial, além de baixo custo, os materiais poliméricos têm cada vez mais espaço e são o foco de várias pesquisas científicas com o objetivo de estudar suas propriedades, melhorá-las e incorporar aditivos que possam atribuir novas características a essas matrizes (PAUL; ROBESON, 2008).

2.3.1.1 Polivinil Álcool (PVA)

O PVA é um polímero sintético, termoplástico, biodegradável, não tóxico, com estrutura semicristalina. Em 1924, Hermann e Haebel o sintetizaram, pela primeira vez, a partir da reação de polivinil éster em solução de hidróxido de sódio (JAFÉ; ROSENBLUM, 1990). A estrutura do PVA é apresentada na Figura 4, entretanto seu monômero, o álcool vinílico, não é uma estrutura estável e o polímero não pode ser sintetizado diretamente a partir desse monômero. Para comercialização, o PVA é produzido a partir do acetato de vinila (ASLAM et al., 2018; WONG et al., 2019).

Figura 4 – Estrutura do PVA e seu precursor acetato de vinila



Fonte: A Autora (2019).

Para se obter o PVA por meio do acetato de vinila, essa estrutura é hidrolisada e seu grupo éster é substituído pelo grupo hidroxila, em uma solução de hidróxido de sódio aquoso formando um precipitado que é chamado de PVA. Dependendo do grau de hidrólise e do grau de polimerização, as propriedades básicas desse polímero são determinadas e suas aplicações definidas. As diferentes aplicações industriais do PVA são possíveis devido a características como: solubilidade em água, estabilidade térmica, alta transmissão óptica, além de atributos mecânicos, ópticos e elétricos que podem ser ajustados através de pequenas modificações, tornando esse polímero em uma matriz de grande importância para indústria optoeletrônica, por exemplo (ASLAM et al., 2018).

O PVA possui muitos grupos hidroxilas em sua superfície, essa estrutura permite a funcionalização do polímero e sua utilização de diversas formas, uma vez que os materiais podem ser incorporados à superfície através de ligações de hidrogênio. As modificações do PVA, normalmente, incluem processos de acetalização, eterificação ou esterificação do grupo OH da cadeia principal do polímero (WONG et al., 2019). Adicionalmente, o processo de adição de cargas (ou enchimento) na matriz de PVA, formando compósitos ou nanocompósitos poliméricos, vem sendo reportado nos mais diversos campos da ciência (CHANG et al., 2019; KHAN et al., 2019), uma vez que propriedades importantes da mecânica e/ou elétrica podem ser alteradas ou incrementadas ao se adicionar diferentes materiais como metais, óxidos metálicos, derivados do carbono, entre outros (ASLAM et al., 2018).

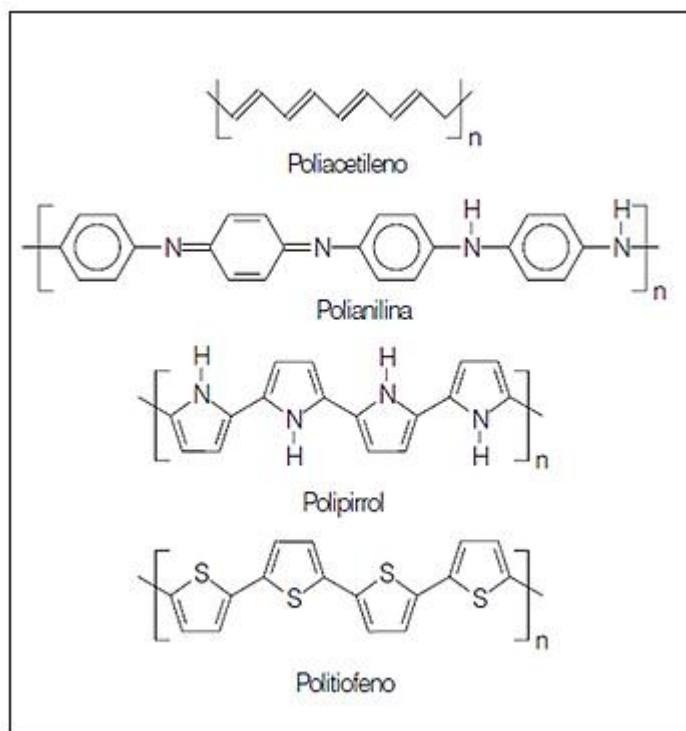
Junto ao PVA, materiais carbonáceos vêm apresentando boa interação e melhorando características mecânicas ou óticas, além de alterar propriedade elétrica, uma vez que a matriz de PVA é isolante e cargas condutoras podem garantir a semicondutividade ou condutividade ao compósito (LAVECCHIA et al., 2016). Materiais como grafeno, óxido de grafite ou nanotubos de carbono em PVA já são reportados em diferentes trabalhos como aditivos que são incorporados em fibras e/ou filmes do polímero, em alguns casos junto com outros aditivos metálicos, melhorando suas propriedades mecânicas e conferindo-lhes menor resistividade elétrica (ISMAIL et al., 2017; FUJIMORI et al., 2013; RAVARI, et al., 2019), tornando um compósito de possível utilização no campo da nanoeletrônica, para sensores químicos, supercapacitores, células solares, células de combustível, materiais de blindagem eletromagnética e na optoeletrônica de modo geral (WONG et al., 2019).

2.3.2 Polímeros Condutores

A característica dos polímeros como isolante elétrico já foi bastante estudada e explorada com o uso em equipamentos eletrônicos. Entretanto, muitos polímeros começaram a ser estudados devido as suas boas propriedades elétricas, chamados de polímeros condutores, polímeros conjugados ou polímeros intrinsecamente condutores. Por volta de 1970, surgiram os primeiros estudos que revelaram propriedades de condutividade elétrica de alguns polímeros, porém com algumas limitações quanto à solubilidade em solventes comuns e baixa termoplasticidade. Com o passar dos anos, diversos métodos de preparação e utilização começaram a ser apresentados em algumas pesquisas tendo em vista a possibilidade de se produzir materiais de uso prático que apresentassem propriedades elétricas, típicas de metais, em conjunto com características dos polímeros convencionais, como flexibilidade e transparência (CANUTO et al., 1990; SKOTHEIM; REYNOLDS, 2007).

Shirakawa e seus colaboradores (1977) descobriram, acidentalmente, a condução elétrica no poliacetileno (PAC). Esta descoberta transformou o PAC em um dos precursores nesta classe de polímeros, que têm como uma das principais características, a presença de ligações duplas conjugadas na cadeia polimérica. Além do PAC, outros polímeros condutores ganharam destaque, como a polianilina (PANI), o polipirrol (PPy) e o politiofeno (PTh) – Figura 5 (WALLACE et al., 2009).

Figura 5 – Estrutura dos principais polímeros condutores



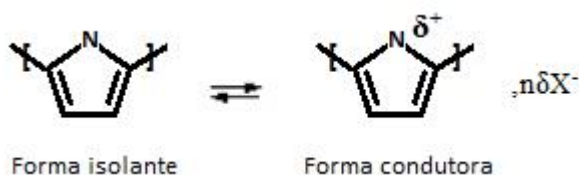
Fonte: Adaptado de FAEZ *et al.* (2000).

De uma forma geral, os polímeros condutores são formados por macromoléculas com uma cadeia principal que possui ligações simples e múltiplas, alternadamente. Ao longo da cadeia, os orbitais moleculares interagem dando origem a um sistema de elétrons π deslocalizados, esse sistema é responsável pelas propriedades elétricas e ópticas desses polímeros conjugados (SHI, 2015). Como exemplo, esses tipos de polímeros podem ser manipulados para produzir materiais com diferentes condutividades, capacitâncias, ou propriedades redox, e ainda, propriedades químicas podem ser modificadas para produzir materiais capazes de capturar ânions ou para torná-los bioativos. Adicionalmente, após a síntese, essas propriedades também podem ser alteradas por comutação eletroquímica, neste caso, é possível realizar reduções e oxidações em um filme polimérico colocado numa célula eletroquímica, modificando a condutividade elétrica do material (SHI, 2015; WALLACE *et al.*, 2009).

No âmbito da propriedade de condução elétrica, muitos desses polímeros, como polipirrol, poliacetileno e polianilina, são intrinsecamente condutores, porém essa condutividade pode ser baixa para determinadas aplicações. Para obter

polímeros altamente condutores é necessário que o material passe por um processo de dopagem, que provoca defeitos na estrutura eletrônica, feito por redox ou protonação. O PPy, por exemplo, passa por um processo reversível de oxidação química ou eletroquímica que deixa cargas positivas na estrutura, esses cátions formados agem como portadores de carga e são balanceados pela presença de contraânions (VERNISTIKAYA, 1997). Nesse caso, com a oxidação, o polímero dopado torna-se condutor; as formas isolante e condutora desse polímero são mostradas na Figura 6, onde X^- representa o contraíon.

Figura 6 – Formas isolante e condutora do Polipirrol



Fonte: BRUCE (1997).

As combinações de características fazem com que os polímeros condutores estejam presentes em muitas pesquisas que tratam da síntese, propriedades e possíveis aplicações desses materiais. Considerando as boas propriedades mecânicas em conjunto com características elétricas, óticas e químicas que podem ser trabalhadas, além das vantagens no processamento e custo, os polímeros condutores passaram a estar presentes em vários materiais como em diodos, transistores, sensores químicos, células solares e atuadores químicos (NEZAKATI et al., 2018; INAL et al., 2018; CICHOSZ et al., 2018). No sentido de preparar sensores eficientes na detecção de gases, os polímeros condutores, são estudados e aplicados devido sua alta sensibilidade e rápido tempo de resposta (IBANEZ et al., 2018; MA et al., 2018), sendo assim, essa classe de polímeros, mais especificamente a polianilina, será de grande importância na execução deste trabalho.

2.3.2.1 Polianilina (PANI)

Os primeiros registros de obtenção da PANI são de 1834, onde Runge publicou sobre um material verde escuro obtido a partir da mistura de cloreto de cobre III com nitrato de anilina em substrato de porcelana, aquecido a 1000°C (apud MARJANOVI et al., 2013). Mais tarde, outros trabalhos também reportaram a obtenção do que chamaram de anilina preta, através de métodos de oxidação do sal de anilina e eletrólise do sulfato de anilina. Atualmente a PANI é bastante utilizada, principalmente, devido a suas características elétricas intrínsecas e é obtida, normalmente, por meios de polimerização oxidativa ou eletroquímica da anilina (TANGUY et al., 2018).

Assim como outros polímeros condutores, a PANI ganhou atenção em aplicações no campo da optoeletrônica, por exemplo, mas apresentando vantagens e desvantagens que devem ser levadas em consideração. Aspectos como boa termoestabilidade e fácil método de síntese, são vantagens do uso da polianilina. Por outro lado, como é o caso da maioria dos polímeros condutores, a baixa solubilidade em diferentes solventes e difícil processabilidade, pode limitar as aplicações desse polímero. Para sanar esses pontos e melhorar algumas propriedades, processos de funcionalização e dopagem das cadeias poliméricas da PANI são bastante utilizados (LIAO et al., 2018).

A depender do estado de oxidação, a PANI pode existir em diferentes formas (Figura 7), a saber: Leucoesmeraldina, Pernigranilina, Base e Sal de Esmeraldina, são as principais formas obtidas da PANI. A esmeraldina é uma das mais interessantes por ter boa estabilidade, ser solubilizada em alguns solventes e poder ser convertida, reversivelmente, na forma condutora (sal) ou isolante (base) (TANGUY et al., 2018). Na PANI, formada basicamente por unidades quinóide e benzenóide, a reação redox pode levar à transformação de uma unidade na outra. Vale ressaltar que nem todos os tipos de PANI dopada são condutores, mas o processo de dopagem e desdopagem é essencial para o mecanismo de detecção de sensores à base de polianilina (BAI; SHI, 2007; MATSUGUCHI et al., 2003; LEE et al., 2005).

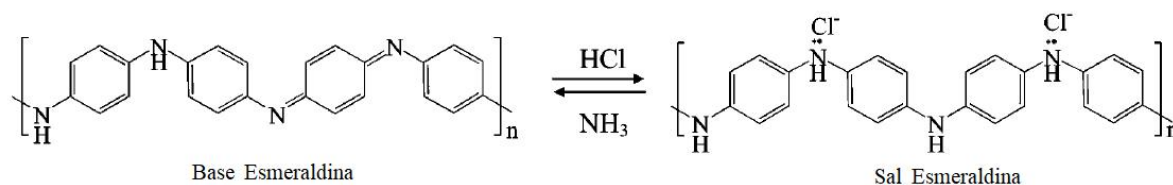
Figura 7 – Estruturas da polianilina de acordo com o estado de oxidação

Estado de oxidação	Estrutura
Leucoesmeraldina	
Sal de esmeraldina	
Base esmeraldina	
Pernigranilina	

Fonte: Adaptado de FAEZ *et al.* (2000).

Na figura 8 é possível observar o mecanismo reversível de dopagem da PANI, quando exposta a ácidos e bases - neste caso utilizando ácido clorídrico (HCl) e amônia (NH₃). Na presença do ácido, para cada nitrogênio da cadeia principal, é adicionado um próton e um contraíon, fazendo com que cada unidade apresente um elétron desemparelhado, obtendo-se a PANI dopada - um processo que pode ser revertido com a exposição do polímero ao composto básico (VIRJI *et al.*, 2004).

Figura 8 – Mecanismo de dopagem da polianilina



Fonte: Adaptado de VIRJI *et al.* (2004).

Essa possibilidade de modificação, reversível, das formas da polianilina, através de diferentes substituintes, a coloca como um dos polímeros condutores mais utilizados na fabricação de sensores gasosos, apresentando vantagens como alta sensibilidade e curto tempo de resposta. Além da possibilidade de ser usada na

fabricação de compósitos poliméricos para melhoria de sua processabilidade aumentando a gama de aplicações desses polímeros e melhorando suas principais propriedades, como a condutividade elétrica.

2.3.3 Compósitos Poliméricos

Os materiais poliméricos vêm sendo muito usados, inclusive, para substituição de outros, como metais ou cerâmicas. Entretanto, normalmente, para serem utilizados em áreas como indústrias automotiva, aeroespacial e/ou eletroeletrônica, faz-se necessário o uso de enchimentos (ou cargas) que reforcem os polímeros e contribuam com suas propriedades (MATABOLA et al., 2009).

De modo geral, um material compósito é constituído por diferentes fases – uma fase matriz contínua, que envolve a fase dispersa – apresentando características distintas, de forma que haja uma combinação dessas características para melhoria das propriedades finais. Assim, um compósito polimérico consiste numa matriz polimérica sendo reforçada por diferentes cargas (partículas metálicas, carbonáceas, fibras, etc.) como fase dispersa (CALLISTER, 2012). Reforços de fibra de vidro ou de carbono já são bem conhecidos e estudados em diversas pesquisas e, para atender a demanda de várias áreas, os compósitos estão entre os materiais mais avançados e investigados (ABLIZ et al., 2013).

Como já mencionado, na fabricação dos compósitos, leva-se em consideração a combinação de propriedades de interesse para uma dada aplicação. Assim, propriedades mecânicas, físicas, elétricas, ópticas podem ser alteradas com a modificação dos materiais constituintes de um compósito. Um polímero reforçado com nanotubo de carbono, por exemplo, pode ter suas propriedades mecânicas, elétricas e térmicas modificadas devido ao arranjo dos nanotubos e suas propriedades intrínsecas (TIWARI et al., 2009).

Essas combinações de propriedades têm levado ao uso crescente de compósitos poliméricos para fabricação de sensores, por exemplo. Nesse campo os polímeros têm atraído a atenção dos pesquisadores por terem um baixo custo, diferentes métodos de preparação, possibilidade de preparar filmes com características elétricas e/ou mecânicas que podem ser ajustadas com inserção das cargas. Recentes trabalhos têm mostrado o uso de polímeros condutores, como a PANI, na fabricação de sensores de gases e que têm suas características

melhoradas se comparados com sensores de gás usados comercialmente (NAGARE et al., 2019; YU et al., 2019). Em adição, as melhorias no desempenho de detecção para diferentes gases que as nanoestruturas, em especial as carbonáceas (como grafeno e nanotubos de carbono), podem realizar nos sensores a base de polímeros também vêm sendo destacadas em alguns trabalhos (ABDULLA et al., 2015; WANG et al., 2016).

Em outro campo de aplicação, características como versatilidade, leveza e processabilidade, têm sido de grande interesse para materiais presentes em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos que atendam aos requisitos de compatibilidade eletromagnética. Essas propriedades têm levado ao uso de compósitos poliméricos, entre outras, para aplicação em dispositivos na indústria aeroespacial e aeronáutica (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009; JALALI et al., 2011).

2.3.3.1 Interação Polímero/Cargas

O grafite ou derivados são muito usados como cargas para formação de compósitos, dessa forma é interessante que estas cargas sejam preparadas visando uma melhor dispersão na matriz. A obtenção dos compósitos polímero/derivado de grafite podem ocorrer por três rotas distintas.

A primeira é a polimerização *in situ*, onde o monômero é polimerizado na presença da carga que, comparada às outras técnicas, pode apresentar compósitos com melhores propriedades mecânicas, mas com a desvantagem de requerer uma grande quantidade de energia para poder dispersar a carga na matriz. A segunda rota é a obtenção do compósito por uma solução de composição, neste caso o polímero é dissolvido e a carga dispersa na solução obtida, sendo uma técnica que produz compósitos de boa condutividade elétrica mesmo com baixas quantidades de enchimento. Entretanto pode utilizar uma grande quantidade de solvente e a remoção deste dificulta o uso do método em larga escala de produção. Por fim, há o processo onde o compósito é obtido através de intercalação por fusão, o método mais usado para produção industrial, que não requer o uso de solvente e a carga é misturada com a matriz polimérica no estado fundido. Ou seja, um polímero termoplástico é misturado mecanicamente com a carga a elevadas temperaturas, usando métodos como extrusão ou moldagem por injeção (SENGUPTA et al., 2011).

A incorporação do grafeno em polímeros pode contribuir, principalmente, para conferir baixa resistividade aos compósitos. Com isso, ao serem realizadas pequenas alterações na preparação dessas cargas, torna-se possível a produção de diferentes materiais usados em distintas áreas de aplicações, em especial para dispositivos eletrônicos e sensores (POTTS et al., 2011; PONNAMMA et al., 2015).

Neste trabalho serão abordadas estratégias de incorporação que possibilite a boa dispersão das cargas e obtenção de compósitos com boa condutividade elétrica. Com os materiais a serem utilizados, é possível seguir a rota de mistura em solução para que, usando água como solvente, obtenha-se misturas homogêneas, adequada para preparação de filmes poliméricos; por outro lado, é possível a realização de polimerização *in situ*, no caso em que seja necessária a preparação de nanocompósitos com matrizes, como a polianilina, que apresentem maior dificuldade de solubilização e inserção dos aditivos.

2.3.3.2 Condutividade em Compósitos Poliméricos

A obtenção de compósitos poliméricos extrinsecamente condutores consiste em dispersar partículas condutoras em matrizes de polímeros isolantes. Tais composições podem unir as boas propriedades mecânicas dos polímeros às propriedades elétricas das cargas inseridas na matriz polimérica, além do baixo custo de produção e variadas formas de processamento. Esses tipos de compósitos são muito utilizados em células de combustível, baterias, sensores, componentes em circuitos, entre outros (MOHD RADZUAN et al., 2015).

A relevância do uso de materiais carbonáceos em matrizes poliméricas vem sendo verificada em diversas áreas da ciência e engenharia de materiais. Essas cargas despertam o interesse pelo baixo custo, homogeneidade em diferentes matrizes e boa condutividade elétrica, útil em muitas aplicações (STANKOVICH et al., 2006). A depender da resistividade elétrica obtida, o material compósito é utilizado para uma aplicação específica como é descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Classificação e aplicação dos compósitos poliméricos de acordo com a resistividade elétrica

Resistividade (ρ) $\Omega.cm$	Classificação dos Compósitos	Aplicações
$\rho > 10^{10}$	Isolantes	Isolamento elétrico de equipamentos; Revestimentos de fios.
$10^{10} > \rho > 10^6$	Semicondutores	Materiais antiestáticos; Conectores eletrônicos; Materiais para blindagem eletromagnética.
$10^6 > \rho > 10^1$	Condutores	Sensores; Dispositivos eletrônicos.
$\rho < 10^1$	Super condutores	Adesivos e revestimentos condutores; Resistores; Materiais termoelétricos.

Fonte: Adaptado de PANG *et al.* (2014).

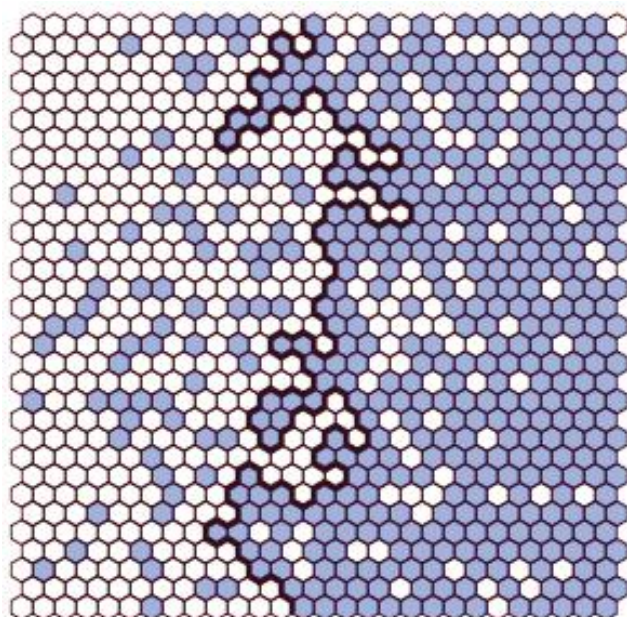
Embora seja uma estratégia interessante, a fabricação de compósitos pode apresentar certas dificuldades na incorporação de cargas, tanto metálicas quanto carbonáceas, levando à alteração das propriedades mecânicas do polímero, aumentando a fragilidade do material. Com isso, para determinadas aplicações, é necessário um estudo da interação e dispersão homogênea dessas partículas na matriz, que pode afetar propriedades como a condutividade elétrica (BLYTHE, 1979; PANG *et al.*, 2014).

2.3.3.3 Teoria da Percolação

Diversos fatores podem afetar a condutividade em compósitos poliméricos, entre eles estão: interação matriz-carga, homogeneidade da mistura, quantidade, forma e tamanho da carga condutora, natureza da matriz polimérica e outros. Um critério importante é a concentração da carga na matriz que deve estar acima do limiar de percolação para que o material se torne condutor, processo que é explicado detalhadamente pela teoria da percolação.

Em 1957, Broadbent e Hammersley iniciaram os estudos sobre limiares de percolação, introduzindo modelos para propagação de fluidos num meio desordenado. Estudaram também sobre a probabilidade de percolação, que é a probabilidade de qualquer parte de um meio, estando conectada com o restante da região, ter a possibilidade de condução (KIRKPATRICK, 1973). Num processo de percolação, o estado de uma célula ativa é propagado para as células vizinhas, que, quando ativadas, continuam o processo que só é interrompido quando não há mais células do agregado a serem ativadas. Na Figura 9 é ilustrado o processo de percolação de um sistema, onde caminhos são formados (curva preta) com o aumento da concentração de células ativas hexágonos azuis. Quanto maior for o agregado, maior será a duração do processo e quanto mais ligado estiver o agregado, ele percola mais rapidamente (EFROS, 1987).

Figura 9 – Ilustração do processo de percolação de um sistema



Fonte: MICHAEL; BEÁTA (2012).

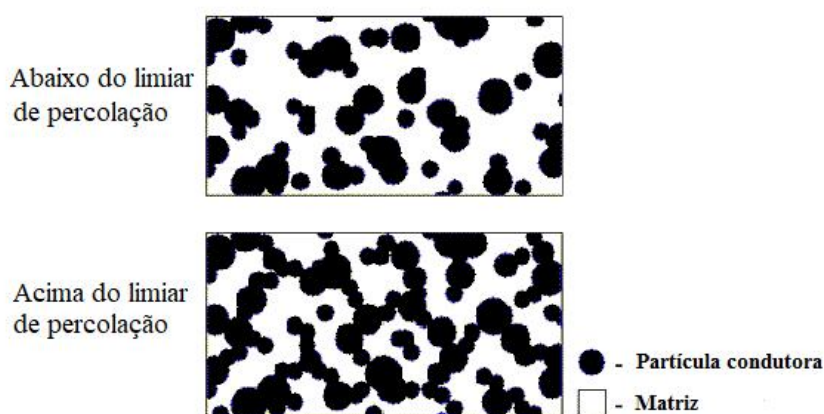
A teoria da percolação passou a ganhar interesse quando muitos trabalhos começaram a mostrar que o comportamento de transição isolante/condutor de alguns materiais poderia ser explicado por essa teoria (KIRKPATRICK, 1973) e o modelo de percolação passou a ser usado, por muitos pesquisadores, para explicar

a condutividade em compósitos a partir de polímeros isolantes contendo nanocargas condutoras (TAYOR; FRANCIS, 1985; LLOBET 2013; PONNAMMA et al., 2015).

Com a adição de nanocargas condutoras elétricas nas matrizes poliméricas, a variação na condutividade do compósito acontece em diferentes etapas, que ocorrem antes e após o limite de percolação. Inicialmente, abaixo do limiar de percolação, há pouca quantidade de carga e, conseqüentemente, o compósito se comporta como uma matriz isolante. Em seguida, pequenos agrupamentos das cargas vão surgindo e nesse momento ocorrem efeitos de tunelamento na vizinhança das nanocargas, este efeito ocorre quando as cargas condutoras ainda estão muito afastadas para que haja condução por percolação e quando tensões que sejam maiores que determinada tensão mínima são aplicadas, a distância diminui e há uma transferência de carga através da matriz isolante (MOHD et al., 2015).

Com o aumento da concentração de carga na matriz, ocorre a formação de caminhos de condução, atingindo o limite de percolação elétrica. Quando o limiar é atingido, o material isolante sofre brusco aumento de condutividade, passando a ser semicondutor. Após esse limiar, a condutividade aumenta à medida que cresce a concentração de cargas no compósito (Figura 10), até que saturação ocorra. Em algumas situações, pouco aditivo é necessário para se chegar ao limite de percolação, assim, busca-se diminuir esse limite, com o controle da dispersão e geometria das cargas de enchimento, para chegar numa boa condutividade do material (MOHD et al., 2015).

Figura 10 – Ilustração do limiar de percolação no compósito



Fonte: A Autora (2019)

A variação da condutividade nos compósitos está relacionada com a concentração das cargas condutoras na matriz através da Equação 1 (BANERJEE; MANDAL, 1995),

$$\sigma = k(w - w_p)^t, \quad (1)$$

na qual σ é a condutividade, w é a fração das cargas condutoras, w_p é a concentração no limiar da percolação, t é o expoente crítico e k é uma constante.

Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação. Para compósitos poliméricos, t tem um valor esperado de aproximadamente 2 e w_p depende da estrutura e da distribuição das cargas na matriz. Ao se aplicar o logaritmo na Equação 1, é possível obter um gráfico do $\log \sigma$ versus o $\log(-w_p)$, levando à possibilidade de determinar, experimentalmente, a concentração de cargas condutoras no limiar da percolação (w_p) e o expoente crítico da mistura (PEACE; MITCHELL, 2009).

Com altos valores de w_p (ou seja, aumento da concentração de cargas na matriz) podem surgir alguns fatores desvantajosos para a produção dos compósitos, a saber, baixa viabilidade econômica, propriedades mecânicas inferiores, entre outros. Com isso, diminuir a concentração crítica para cada material pode levar a obtenção de compósitos com alto desempenho (PANG et al., 2014).

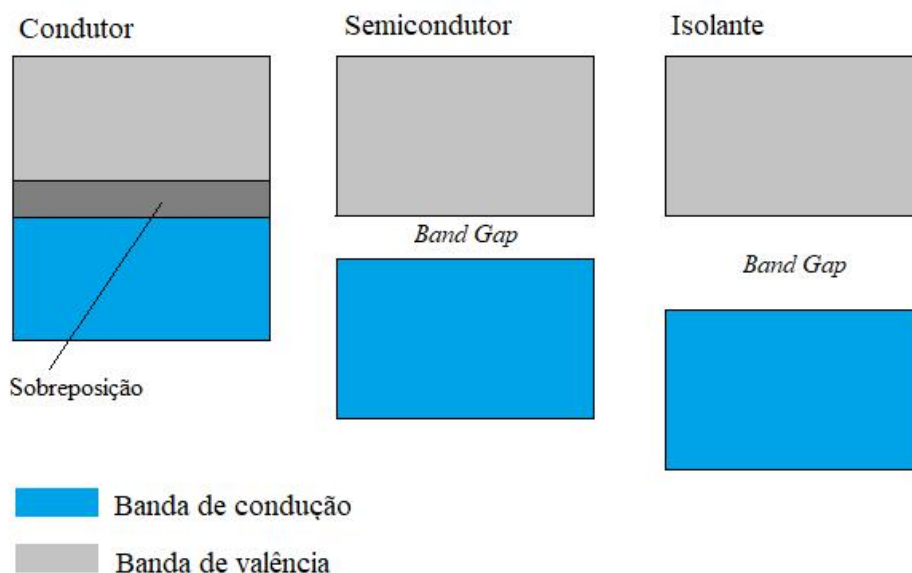
2.3.3.4 Teoria das Bandas

Nos materiais sólidos há um grande número de átomos, N , ligados e empacotados formando o arranjo atômico ordenado. Se considerado isoladamente, cada átomo possui níveis de energia e uma configuração eletrônica que pode ser perturbada na presença de outros átomos. Com os átomos tão ligados, esses níveis ficam muito próximos de forma que pode se considerar uma banda contínua de energia (CALLISTER, 2012). Entre essas bandas contínuas existem espaçamentos energéticos, ou intervalos proibidos (chamados de *band gap*, no inglês) que dependem da separação interatômica nos sólidos. A depender da quantidade de elétrons nos orbitais atômicos e da energia desses orbitais, são formadas bandas

ocupadas, de maior energia, e bandas desocupadas de menor energia (HARRISON, 1989).

A Figura 11 apresenta a estrutura das bandas. Onde tem-se uma banda de valência, totalmente ocupada com elétrons, e uma banda de condução vazia, que são separadas pelo *band gap*. A diferença dessa estrutura nos materiais está diretamente ligada ao seu comportamento de condução elétrica. Assim, materiais isolantes possuem um alto *band gap* enquanto que essa lacuna vai diminuindo à medida que o material se torna semicondutor e as bandas se sobrepõem quando o material é condutor. Se o *band gap* é pequeno o suficiente, mesmo à temperatura ambiente, é possível que portadores de carga no topo da banda de valência sejam excitados termicamente e transferidos para a banda de condução (comportamento dos semicondutores); em outros casos, o *band gap* é muito grande a ponto de não ser permitida essa migração à temperatura ambiente (comportamento dos isolantes) (CALLISTER, 2012).

Figura 11 – Classificação dos sólidos de acordo com a estrutura de bandas



Fonte: A Autora (2019)

Através de processos de dopagem é possível que materiais semicondutores passem a ter comportamento condutor. Nesse caso, impurezas são inseridas na estrutura cristalina do material e, quando o átomo dessa impureza substitui um átomo da estrutura gerando um excesso de elétrons - tem-se uma dopagem tipo n;

caso contrário, o átomo inserido tem um número de elétrons menor que o do material, ele remove um elétron gerando um buraco carregado positivamente, essa dopagem é chamada tipo p (HARRISON, 1989).

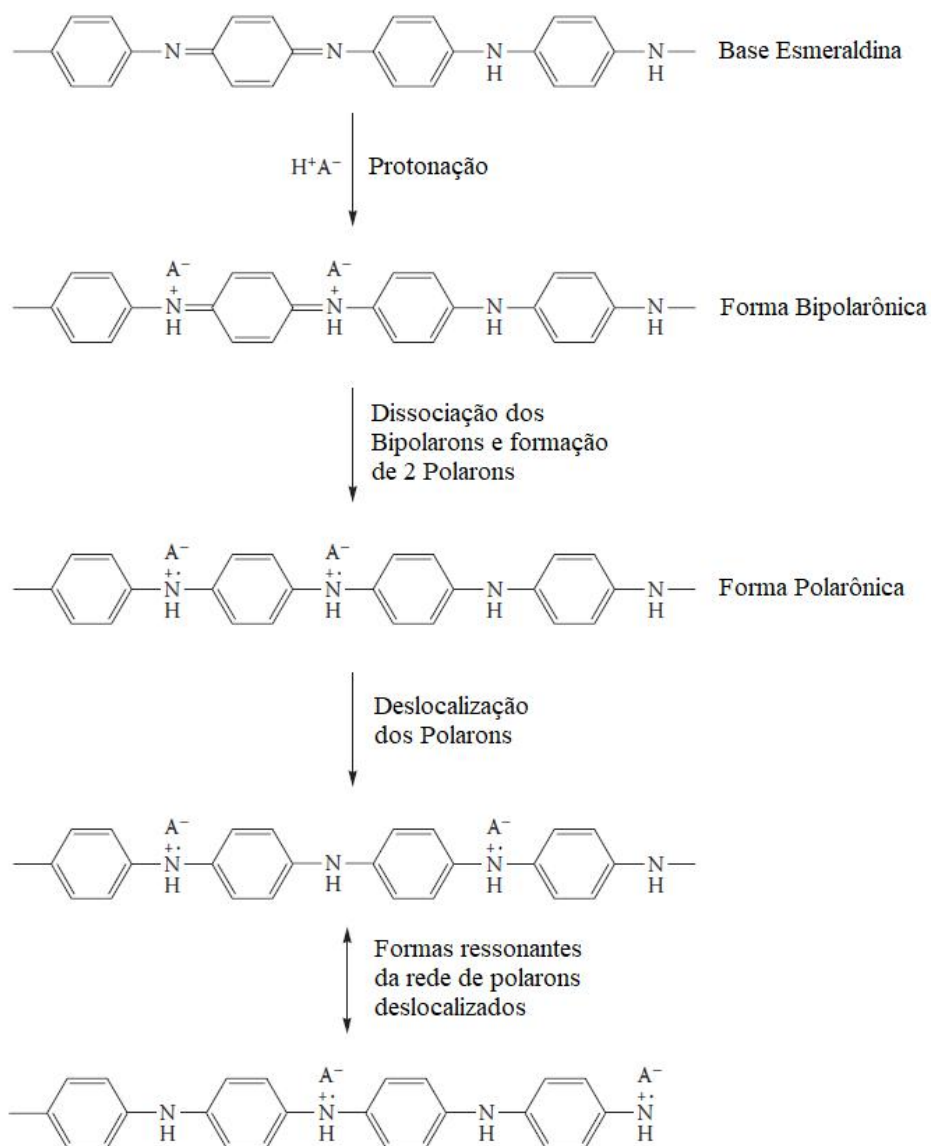
De acordo com a teoria de bandas, a condução, para materiais no estado sólido, será facilitada quando há sobreposição dos orbitais e mobilidade dos portadores de carga. No caso dos materiais poliméricos, mesmo que haja uma grande quantidade de portadores de carga, a mobilidade dessas cargas é muito baixa devido a deformações na estrutura das cadeias poliméricas. Sendo assim, os materiais poliméricos se diferenciam dos demais semicondutores inorgânicos e os polímeros condutores (considerados semicondutores intrínsecos) terão sua condução explicadas por esses conceitos. Nos polímeros condutores, que possuem ligações simples e duplas alternadamente, elétrons orientados perpendicularmente ao plano da cadeia são capazes de se sobrepor e contribuir com o mecanismo de condução (GIRO, 2000).

Analogamente aos demais semicondutores, os polímeros conjugados podem passar por processos de dopagem com agentes oxidantes ou redutores, ou seja, por aceptores ou doadores de elétrons, respectivamente. Ao serem inseridos, os agentes dopantes geram portadores de carga em excesso ao longo da cadeia polimérica e essas cargas são armazenadas em novos estados chamados polarons, bipolarons e solitons (LIMA et al., 2018). Esses novos conceitos são fundamentais para explicar o mecanismo de condução em polímeros condutores. Sendo assim, um polaron é formado quando um elétron é retirado do topo da banda de valência formando um radical catiônico. Se a cadeia já apresenta um polaron e outro elétron é removido, há a formação de um bipolaron. Como exemplo pode-se citar o comportamento do Polipirrol, um dos principais polímeros condutores, que envolve a formação de polarons e bipolarons livres para se movimentarem ao longo da cadeia polimérica (GIRO, 2000).

De forma análoga, para a polianilina o mecanismo utilizado para explicar os processos de condução da forma condutora do polímero, está associado à formação de cátions radicais que podem levar a geração de polarons e bipolarons na banda de energia proibida, facilitando a condutividade elétrica da PANI. Quando os nitrogênios das iminas são protonados, pode haver a formação de bipolarons e a PANI é dopada na forma sal esmeraldina, que em seguida passa por uma reorganização e ocorre a deslocalização dos polarons. Baseado nessa teoria,

acredita-se que os polarons são responsáveis pelo transporte de carga no polímero, e as interações coulômbicas, além da própria organização da cadeia da PANI, atuam para estabilizar os estados polarônicos deslocalizados (WALLACE et al., 2009). Cada etapa desse mecanismo é apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Ilustração do mecanismo de dopagem da polianilina



Fonte: WALLACE *et al.* (2009).

2.4 Comportamento Térmico em Materiais Poliméricos

O crescente uso de polímeros termoplásticos nas indústrias faz aumentar também o interesse, tanto para conhecer propriedades como a estabilidade térmica das substâncias, quanto pela necessidade de tratamento dos resíduos gerados, no sentido de reciclar ou facilitar os processos de degradação. Deste modo, parâmetros cinéticos de reações termoativadas, que podem ser obtidos por análises termogravimétricas, vêm sendo, ao longo dos anos, um campo de estudo para auxiliar no conhecimento dos processos de degradação térmica que trazem informações importantes tanto sobre as propriedades do material quanto para o interesse de cunho ambiental (ABOULKAS et al., 2010).

Nesse sentido muitos trabalhos (KIM et al., 2004; KIM et al., 2005; KIM E KAVITHA, 2006) vêm mostrando caminhos para o estudo dos parâmetros térmicos em etapas de degradação de diferentes polímeros que são bastante usados na indústria, como polipropileno e polietileno de baixa densidade, por exemplo, permitindo uma análise mais aprofundada dos efeitos da cinética dessas reações durante seu tratamentos térmicos. Esse estudo é feito através de análises termogravimétricas, usando uma curva da taxa de reação versus a temperatura, através de métodos que geram informações sobre a energia de ativação e os modelos cinéticos das reações (ZHOU, 2009).

Nesses estudos cinéticos, é utilizada a equação de Arrhenius (Equação 2), da qual é possível obter uma interpretação se calculada a taxa constante k da reação (ABOULKAS et al., 2010).

$$k(T) = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2)$$

com E = energia de ativação, A = fator de frequência e R = constante dos gases.

Na degradação de polímeros, a taxa de conversão é proporcional à concentração de material reagido e é descrita por

$$\frac{dx}{dt} = \beta \frac{dx}{dT} = k(T)f(x) \quad (3)$$

Onde, β é a taxa de aquecimento (em $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$) e x é a taxa de conversão determinada por:

$$x = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

(m_0 = massa do início da etapa de degradação; m_f = massa do final da etapa de degradação; m = massa, na temperatura T , da etapa de degradação)

Sendo $k(T)$ e $f(x)$, funções da temperatura - obtidas a partir da equação de Arrhenius e da conversão, respectivamente. Combinando as Equações 1 e 2, se obtém:

$$\beta \frac{dx}{dT} = A e^{\left(\frac{-E}{RT}\right) f(x)} \quad (5)$$

Assim, a partir da equação de Arrhenius e com aproximações baseadas em cálculos integrais, os parâmetros cinéticos de reações termoativadas podem ser estudadas por métodos com aquecimento isotérmico - com resultados dependentes do tempo (t) - e/ou não-isotérmico, com resultados dependentes da temperatura (T).

Métodos isoconversionais, ou seja, a comparação da variação da temperatura – em diferentes taxas de aquecimento – para taxas de conversão constantes, são muito usados para cálculo de energia de ativação das reações, utilizando aproximações matemáticas para a resolução da Equação 3. Starink (2003) reuniu métodos isoconversionais, classificando-os de acordo com o tipo de aproximações utilizadas e verificando a acurácia desses métodos. O método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) (KISSINGER, 1957; AKAHIRA; SUNOSE, 1969), às vezes só conhecido como método Kissinger, é tratado por Starink, como um método isoconversional não isotérmico que faz uso de aproximações matemáticas para a integral da temperatura e é desenvolvido a partir da equação básica modelada por Arrhenius (Equação 2). O método KAS, sugere que a energia de ativação pode ser encontrada a partir da relação

$$\ln \left[\frac{\beta}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{Eg(x)} \right] - \frac{E}{RT} \quad , \text{ com } \quad g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} \quad (6)$$

O método de Ozawa ou Flynn-Wall-Ozawa (FWO) (FLYN; WALL, 1966; OZAWA, 1965) é um método isoconversional integral que usa a aproximação de Doyle (1961) para obter uma relação β versus $1/T$, definido pela Equação 7.

$$\ln \beta = \ln \frac{AE}{Rg(x)} - 5,331 - 1052 \frac{E}{RT} \quad (7)$$

Assim como o método KAS e FWO, também é importante falar dos métodos Starink e Lyon, de mesma classificação. Lyon (1997), com as aproximações necessárias, apresenta um método sugerindo que a energia de ativação pode ser um parâmetro obtido a partir da curva

$$\ln \left[\frac{\beta}{T} \right] = \ln \left[2 + \frac{E}{RT} \right] + \frac{E}{RT} \quad (8)$$

Starink (2003) apresentou um método que segue a mesma linha dos modelos Kissinger e Ozawa já citados, fazendo correções visando minimizar os erros associados ao modelo. No seu método, Starink retira dados de uma função logarítmica da taxa de aquecimento constante versus $1/T$ e é apresentado na forma da Equação 9.

$$\ln \left[\frac{\beta}{T^{1,92}} \right] = -1,0008 \frac{E}{RT} + C \quad (9)$$

(Com C = constante que depende dos parâmetros T e β)

Segundo o estudo realizado por Starink, em 2003, esses métodos foram avaliados quanto a acurácia, confiabilidade e facilidade de aplicação. Devido às aproximações utilizadas, esses métodos são muito parecidos, quando se trata da confiabilidade e possuem simplicidade de tratamento dos cálculos. Dessa forma, para estudo dos parâmetros térmicos, neste trabalho, serão usados os métodos Starink, Lyon, KAS e FWO que permitem a obtenção da energia de ativação das reações termoativadas através das inclinações de funções logarítmicas. Os métodos abordados e as relações das funções plotadas em função de $1/T$, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Funções utilizadas para cada método e suas referências

Método	Função	Referência
Starink	$\ln \beta / T^{1,92}$	Starink (2003)
FWO	$\ln \beta$	Aboulkas et al. (2010)
KAS	$\ln \beta / T^2$	Aboulkas et al. (2010)
Lyon	$\ln \beta$	Lyon (1997)

2.5 Sensores Químicos de Hidrogênio

O gás hidrogênio vem sendo amplamente aplicado, tanto no sentido de transporte de energia quanto como reagente químico (HÜBERT et al., 2011). Considerando que o hidrogênio não poder ser detectado pelo olfato ou paladar humano, quando em forma gasosa, o desenvolvimento e uso de sensores de hidrogênio é uma questão de segurança e controle do bom funcionamento desses sistemas desenvolvidos para diferentes aplicações. Diante disso, muitos trabalhos apresentam melhorias na fabricação e escolha de materiais para detectores de hidrogênio, nos mais diversos setores da indústria (EHEMANN et al., 2012; HONG et al., 2015; IMAD et al., 2015).

De uma forma geral, os sensores precisam atender as seguintes exigências: especificidade, exatidão, durabilidade, robustez, curto tempo de resposta e baixo consumo de energia, além disso, é desejável que esses detectores consigam trabalhar dentro de grandes flutuações de condições ambientais, especialmente variações de temperatura e umidade (SAKTHIVEL; WEPPNER, 2006).

O uso de materiais poliméricos para fins de detecção de gases vem aumentando nos últimos anos, bem como a adição de reforços nas matrizes poliméricas que podem contribuir, por exemplo, com a sensibilidade e o tempo de resposta dos sensores (SADEK et al., 2007; SRIVASTAVA et al., 2012). A utilização de nanotubos de carbono ou grafeno em dispositivos sensores de gás também tem atraído o interesse de diversos pesquisadores, isso se deve à sensibilidade, a possibilidade de uso de técnicas diferentes para incorporá-los a outros materiais, além de suas propriedades mecânicas, elétricas e baixo custo (LLOBET, 2013; LIM et al., 2010). O interesse pelo uso de sensores utilizando grafeno pode ser constatado quando verificado o crescente números de publicações desde 2009 que, de acordo com o portal *Web of Science*, em 2009 havia menos de 100 publicações sobre sensores de grafeno e em 2018 subiu para cerca de 4000.

2.5.1 Conceitos básicos na detecção de gases

Quando o vapor de um analito entra em contato com o material ativo de um sensor, esse material sofre mudanças em suas propriedades físicas. Sendo assim,

um sensor químico transforma as concentrações do analito em outros sinais físicos detectáveis, como corrente ou absorbância (BAI; SHI, 2007).

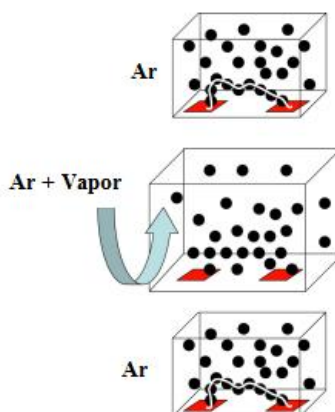
Polímeros condutores vêm sendo usados há muitos anos para fabricação de materiais sensores em decorrência da fácil processabilidade, leveza, baixo custo, flexibilidade e boa sensibilidade na detecção (VIEIRA et al., 2007). Uma vez que a propriedade de condução desses polímeros pode ser melhorada quando dopados, colocando esses polímeros na presença de analitos, pode haver mudança no nível de dopagem, levando a reações que ocorrem pela aceitação ou doação de elétrons pelo analito. Essa transferência eletrônica leva a variação na condutividade do material que pode ser monitorada (POTTS et al., 2011).

Experimentalmente, pode haver certa dificuldade para se obter um sensor composto de polímeros condutores com alta sensibilidade, o que leva a incorporação de cargas nesses polímeros, formando compósitos, a fim de melhorar a estabilidade, condutividade e sensibilidade do material sensor. A incorporação de cargas carbonáceas, como o grafeno, em matrizes poliméricas, como material compósito sensível, vem sendo bastante estudada e mostra bons resultados quanto ao desempenho, boa seletividade, rápida detecção dos gases e baixo consumo de energia (ZHENG et al., 2012; WU et al., 2013; CHO et al., 2014).

Em um detector químico de gases, o material é sensível à presença de determinado gás. Quando o detector é exposto, sofre alterações em suas propriedades, como mudança de resistência elétrica ou cor. A alteração é medida e associada à concentração de gases no ambiente. Para sensores que sofrem mudanças em propriedades elétricas, a resistência é monitorada, logo, os compósitos precisam apresentar certa condutividade e isso acontece quando o material ultrapassa o limiar de percolação (PONNAMMA et al., 2015).

A Figura 13 reproduz um mecanismo demonstrado por Llobet (2013) para sensores de gases à base de negro de fumo, onde as cargas colocadas na matriz formam caminhos para a passagem de elétrons, quando estão no limiar de percolação. Se o vapor é inserido no ambiente esses caminhos são desfeitos, aumentando a resistência do material, quando o vapor é retirado o material volta a seu estado original.

Figura 13 – Esquema do mecanismo de um sensor químico de gás



Fonte: Adaptado de LLOBET (2013).

Em 2007, o primeiro material sensor utilizando grafeno foi fabricado por Novoselov e colaboradores (2007), onde diferentes gases foram utilizados e a resistividade do material era alterada e monitorada na presença de cada um deles. Para sensores baseados em grafeno, o princípio de funcionamento está nas mudanças na sua condutividade elétrica, σ , devido à atuação de moléculas de gás adsorvido como doadoras ou receptoras de elétrons, na superfície do grafeno. O grafeno, por ser altamente condutor, com alguns defeitos em sua estrutura cristalina e baixo nível de ruído causado pela comutação térmica, possui características que aumentam a sensibilidade na detecção (SCHEDIN et al., 2007).

Lim e colaboradores apresentaram, em 2010, as propriedades sensoras, para diferentes gases, de um compósito de polianilina (PANI) e nanotubos de carbono. O principal mecanismo de detecção deste material baseava-se na protonação e desprotonação da PANI, levando ao aumento ou diminuição da resistência (LIM et al., 2010). Da mesma forma, outros trabalhos vem apresentando diferentes combinações (Polímeros/materiais carbonáceos) com o objetivo de desenvolver detectores de gás hidrogênio com alta performance e baixo custo (HÜBERT et al., 2011; LLOBET, 2013). Vieira e colaboradores (2007), investigaram compósitos poliméricos com nanotubos de carbono que apresentaram sensibilidade de detecção para diferentes analitos - hidrogênio, amônia e acetona. Adicionalmente, pode-se destacar os trabalhos voltados para o estudo do comportamento de detectores à base de polímeros com grafeno, como o estudo de Zheng e seus colaboradores (2012) que apresenta o uso de um nanocompósito a base de polianilina e folhas de

óxido de grafeno com boa sensibilidade a vapores orgânicos comuns, como amônia, ciclohexano e formaldeído. Em 2019, Fan e colaboradores desenvolveram um transistor de efeito de campo orgânico com sensibilidade à amônia preparado pela incorporação de óxido de grafeno ao poli (metacrilato de metila) (PMMA).

Esse crescente campo de estudos com base em polímeros e grafeno, revela uma possibilidade de desenvolvimento de materiais promissores que serão propostos nesse trabalho, com o intuito de preparar compósitos de PANI/grafeno através de modificações na carga carbonácea visando melhoria na incorporação, incremento da condutividade elétrica e, por fim, contribuição mútua no processo de detecção dos gases, mais especificamente, o gás hidrogênio.

2.6 Materiais para Blindagem Eletromagnética e Proteção Antiestática

Torna-se cada vez mais crescente o uso de dispositivos eletrônicos, no âmbito das tecnologias de informação e telecomunicação, que vêm se tornando indispensáveis tanto para o dia a dia das pessoas quanto para as indústrias aeronáutica, aeroespacial, automobilística. Em paralelo a esse avanço tecnológico, muitos dispositivos podem gerar uma grande emissão de campos eletromagnéticos que podem causar interferências no funcionamento de vários equipamentos eletrônicos. Essas perturbações, chamadas Interferências Eletromagnéticas (IEM, ou EMI, em inglês – *Electromagnetic Interference*), podem causar distúrbios em transmissões e funcionamento de equipamentos, tanto de uso comum, como uma TV, ou em dispositivos de uso militar, como em aeronaves, radares, entre outros (JAGATHEESAN et al., 2014).

Com a grande demanda de equipamentos que podem gerar essas interferências, cresce também a necessidade de desenvolver materiais para proteção contra as IEM, ou seja, materiais para blindagem eletromagnética. Atualmente, diversas pesquisas científicas têm buscado por materiais que sejam mais versáteis, tenham um baixo custo de produção e mostrem-se eficientes para tal aplicação (AL-SALEH; SUNDARARAJ, 2009; THOMASSIN et al., 2013).

Os compósitos poliméricos estão entre os materiais mais estudados em composições para blindagem eletromagnética. Os polímeros, quando reforçados com nanocargas, podem formar filmes leves e planos com boa eficiência de

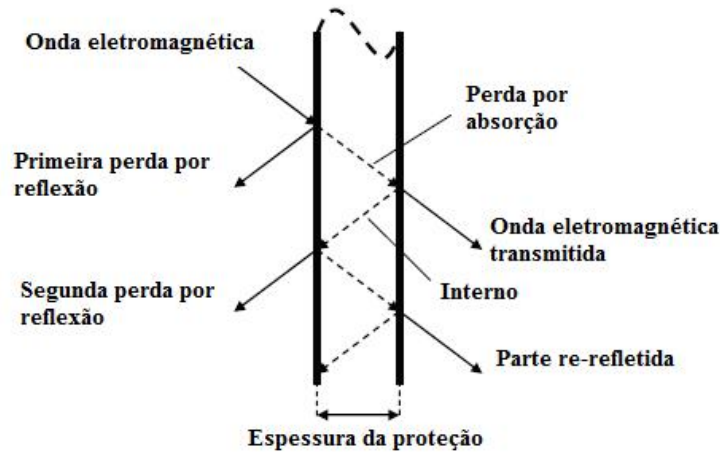
blindagem (KLEMPERER; MAHARAJ, 2009; JALALI et al., 2011; MICHELI et al., 2011). Com esta finalidade, muitas pesquisas apontam o uso de compósitos poliméricos com diferentes nanocargas, como nanotubos de carbono e óxido de grafite reduzido, como um material muito promissor (POTTS et al., 2011; WEN et al., 2014). Lin e sua equipe (2016) propôs a utilização de compósitos poliméricos a base de nanotubos de carbono e folhas de grafeno, formando filmes com três camadas, que apresentaram ótima condutividade elétrica e efetividade de blindagem por volta de 30 dB, para frequências entre 2 e 3GHz. No mesmo sentido, Shen e colaboradores (2017) apresentaram um material compósito de poliuretano/grafeno colocado entre duas camadas de poliéster obtendo filmes flexíveis com efetividade de blindagem próximo a 20 dB, preparando compósitos semicondutores com 20% de carga de grafeno. Esse uso de cargas carbonáceas em matrizes poliméricas isolantes e flexíveis, com espessura e condutividade adequadas, vem mostrando resultados satisfatórios como materiais contra as interferências eletromagnéticas.

2.6.1 Conceitos de Interferência Eletromagnética

A Interferência Eletromagnética (IEM) é uma perturbação eletromagnética transferida de um dispositivo eletrônico para outro e a blindagem serve para minimizar ou anular essa perturbação (JALALI, 2013). Em dispositivos usados nas indústrias aeroespacial ou aeronáutica, mais especificamente em aeronaves, os equipamentos podem sofrer interferências entre si, ou de equipamentos de passageiros e até IEM externas, tornando necessário o uso de materiais para atenuar, de forma mais eficiente, essas interferências (KLEMPERER; MAHARAJ, 2009).

Três mecanismos podem atuar na atenuação de IEM: reflexão, absorção e múltiplas reflexões (Figura 14). A reflexão, mecanismo primário, depende da presença de portadores móveis de carga elétrica, como os elétrons. Consequentemente, materiais de blindagem tendem a ser condutores elétricos, embora não seja uma característica essencial para a atenuação de IEM. O mecanismo secundário é o de absorção, que para ser eficiente o material de blindagem deve apresentar dipolos elétricos e/ou magnéticos em sua estrutura.

Figura 14 – Mecanismos de blindagem eletromagnética



Fonte: Adaptado de JALALI (2013).

A atenuação por absorção é proporcional à espessura do material de blindagem e é uma função de $\sigma \cdot \mu r$, onde σ é a condutividade relativa ao cobre e μr é a permeabilidade relativa ao cobre. Para aplicações na indústria aeroespacial, o aumento da espessura não é indicado, pois compromete o desempenho de equipamentos por excesso de peso. As múltiplas reflexões são o terceiro mecanismo de blindagem, que acontecem na superfície e na interface do material e é um mecanismo que exige a presença de grandes áreas de superfície e interface. Sendo assim, depende mais da geometria dos componentes do que da natureza do material (MAMIN; INUCHIMA, 2001; YANG, 2005).

Para medir o desempenho na blindagem eletromagnética de um material usa-se, comumente, a Efetividade da Blindagem (EB) que é um valor medido em decibéis (dB). A EB pode ser expressa como a soma das contribuições individuais da reflexão (R), absorção (A) e múltiplas reflexões (B), com valores em dB:

$$EB_{(dB)} = R + A + B \quad (10)$$

Com base no trabalho de Klemperer e colaboradores (2009), cada termo da Equação 10 foi corrigido para uso em compósitos, onde

$$R = 108,1 - 10 \log_{10} \left(\frac{\mu f}{\sigma_r} \right) \quad (11)$$

com f = frequência da onda incidente em MHz,

$$A = 1,32t\sqrt{f\sigma_r\mu_r} \quad (12)$$

sendo t, em cm, igual à espessura da blindagem, e

$$B = 20 \log_{10} \left(1 - e^{\frac{2x}{d}} \right) \quad (13)$$

Com d = profundidade pelicular, ou seja, a espessura na qual a intensidade da onda atenuada cai para 1/e do seu valor original.

Por causa da profundidade pelicular “d”, um material compósito que apresenta uma carga condutora de pequenas dimensões é mais efetivo que um composto com cargas macroscópicas. Para que a secção reta de uma partícula da carga seja totalmente usada na blindagem, é preciso que as dimensões desta partícula sejam comparáveis a “d” que tem valores tipicamente menor que 1 µm.

Os compósitos poliméricos contendo cargas condutoras também são interessantes como materiais de blindagem, tendo em vista a sua processabilidade, que ajuda a evitar falhas e vazamentos na proteção às interferências. Adicionalmente, devido à natureza orgânica e isolante da matriz polimérica, esses compósitos poliméricos também são leves e quimicamente resistentes (YANG, 2005).

2.6.2 Materiais de Proteção Antiestática

Embalagens para proteção antiestáticas são feitas para proteger equipamentos eletrônicos de cargas estáticas que podem se acumular nas imediações do material. Em adição, essas embalagens também protegem contra descargas eletrostáticas, pois facilitam a migração de cargas para que haja um ambiente estático controlado. Esses mesmos materiais, se preparados com maior espessura podem criar uma barreira para proteção contra as IEM, já faladas anteriormente. Comercialmente, os polímeros mais utilizados para fabricação dessas embalagens são o Poliestireno (PS) e Polipropileno (PP), com presença de cargas condutoras, no geral materiais metálicos, que classificam esses materiais para serem usados na proteção antiestática dos equipamentos (DE MIRANDA et al., 2019).

Materiais com característica semicondutora são ideais para produção dessas embalagens. Logo, a união de características mecânicas de polímeros isolantes com

cargas condutoras, podendo ser metais ou derivados do carbono, resulta em materiais adequados para essa finalidade. Alguns trabalhos vêm reportando o uso de compósitos poliméricos para essa aplicação. Como exemplo, é possível citar o trabalho de Zhang e colaboradores (2017) que propõe uma técnica de fabricação de microesferas de poliestireno ligadas covalentemente à nanotubos de carbono, resultando na criação de caminhos de descargas eletrostáticas na matriz, minimizando o limiar de percolação e obtendo-se microesferas semicondutoras, de 54 mm que podem ser usadas em impressões 3D.

De Miranda (2019) apresentou uma alternativa aos polímeros PP e PS, usando o PET com baixa quantidade de óxido de grafeno reduzido, conferindo boa condutividade elétrica ao compósito sugerindo uma opção para fabricação de embalagens com proteção às descargas eletrostáticas. Além das embalagens, alguns revestimentos, como tintas, podem ser aditivados com o intuito de obter propriedades específicas. O uso de grafeno, por exemplo, pode contribuir para obtenção de revestimentos antiestáticos que, devido suas variadas propriedades, podem agregar em outros aspectos do material, melhorando a proteção contra a corrosão, desgaste mecânico, entre outros (NINE et al., 2015).

Os materiais usados como agentes antiestáticos podem ser classificados em migrantes ou permanentes. Os migrantes podem se difundir na matriz polimérica criando uma camada que atrai moléculas de água que, por sua vez, criam caminhos e evitam o acúmulo de eletricidade estática na superfície. Esses materiais possuem resistividade superficial entre 10^{10} e 10^{12} Ω/m . Por outro lado, os antiestáticos permanentes formam uma rede interpenetrante no polímero oferecendo uma dissipação eletrostática permanente e os materiais precisam apresentar menores resistência superficial, entre 10^8 e 10^{10} Ω/m .

Partículas condutoras a base de carbono podem oferecer resistência ainda mais baixas e são ideais para uso onde necessita-se de boa condutividade elétrica e térmica concomitantemente. Mais especificamente, o grafeno, por possuir finas camadas com alta área superficial, é considerado um promissor agente antiestático pois permite a rápida transferência de cargas através de suas camadas mesmo em pequenas quantidades desse material como aditivo em matrizes poliméricas, além de poder passar por funcionalizações que permitem a inserção do grafeno em matrizes polares ou apolares, minimizando problemas de dispersão na matriz e facilitando a interação matriz-carga (MARKARIAN et al., 2008).

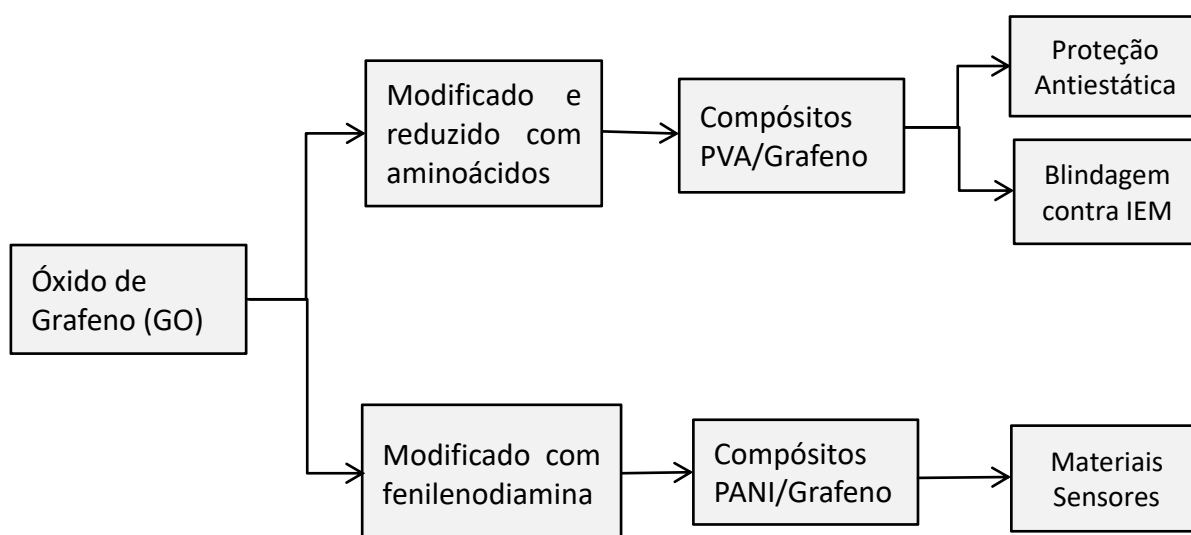
Wang e colaboradores (2015) apresenta a preparação de compósitos de PVC/Grafeno com intuito de obter materiais com propriedades antiestáticas. Uma vez que o PVC é um material isolante e pode acumular cargas estáticas em sua superfície, o grafeno, ao ser inserido na matriz polimérica, forma caminhos condutores na superfície facilitando a migração das cargas.

Esses caminhos alternativos serão explorados neste trabalho, uma vez que se propõe a utilização de um polímero biodegradável (PVA) com adição de cargas carbonáceas funcionalizadas com materiais ambientalmente amigáveis e que, dependendo da espessura e faixa de condutividade dos filmes compósitos, podem ser interessantes materiais para proteção de equipamentos eletrônicos contra cargas eletrostáticas e/ou interferências eletromagnéticas.

3 MATERIAIS E MÉTODO

Nesse trabalho foram obtidos diferentes compósitos poliméricos, tendo como base o uso de folhas de grafeno modificadas, obtidas a partir do óxido de grafeno. De acordo com o tipo de compósito obtido, estes foram testados para aplicabilidades específicas, como representado no fluxograma da Figura 15.

Figura 15 – Fluxograma de cada etapa para obtenção dos materiais e suas aplicações



Fonte: A Autora (2019)

3.1 Preparação do Óxido de Grafeno

A rota utilizada para obtenção do grafeno, a partir do grafite, foi a esfoliação do óxido de grafite, que tem se mostrado um método simples e rápido para produção de grande quantidade de grafeno (FU et al., 2012). O esquema de todas as etapas de preparação até a obtenção do óxido é ilustrado na Figura 3.

O óxido de grafeno foi preparado por métodos já conhecidos (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; GENG et al., 2009). Primeiramente, o grafite em flocos passou pelo processo de intercalação com ácidos. Em um béquer, 5 g de grafite foram colocados numa solução 4:1 de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3), a mistura

ficou sob agitação magnética por 16 horas, depois foi lavada várias vezes com água deionizada (DI) até atingir o pH = 7, o excesso de água foi retirado e o grafite intercalado (GI) colocado para secar a 80°C por 24 h.

O GI foi expandido por radiação de micro-ondas (Consul, 1,2kW, 2450 MHz) e depois colocado numa solução 1:1 de 200 mL de etanol 70% e água destilada. A mistura foi colocada em uma sonda ultrassônica (Sonics VibraCell, 500W), numa amplitude de 50% por 5 min, depois centrifugada por 5 min a 5000 rpm. O material obtido, o grafite esfoliado (GEsf), foi colocado para secar a 80°C durante 24 h.

Essa primeira etapa de oxidação, foi feita para ajudar no processo de esfoliação de grafeno e separação das folhas de grafeno. Para obter o óxido de grafeno (GO), 1 g do GEsf e 0,5 g de nitrato de sódio (NaNO_3) em 25 mL de H_2SO_4 foram colocados em banho de gelo, sob agitação com temperatura a 0°C por 40 min. Adicionou-se à mistura 3 g de permanganato de potássio (KMnO_4), ficando sob agitação por 2 h. Em seguida, o banho de gelo foi retirado e a solução deixada em repouso por 30 min, depois foram adicionados 50 mL de água destilada e a solução colocada em banho aquecido, sob agitação, até atingir 90°C. Por fim, foram adicionados 150 mL de água DI e 25 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 5%. A solução foi filtrada, lavada várias vezes com água até apresentar pH = 5 e o material seco a 80°C por 24 h.

3.1.1 Redução e modificação do óxido de grafeno

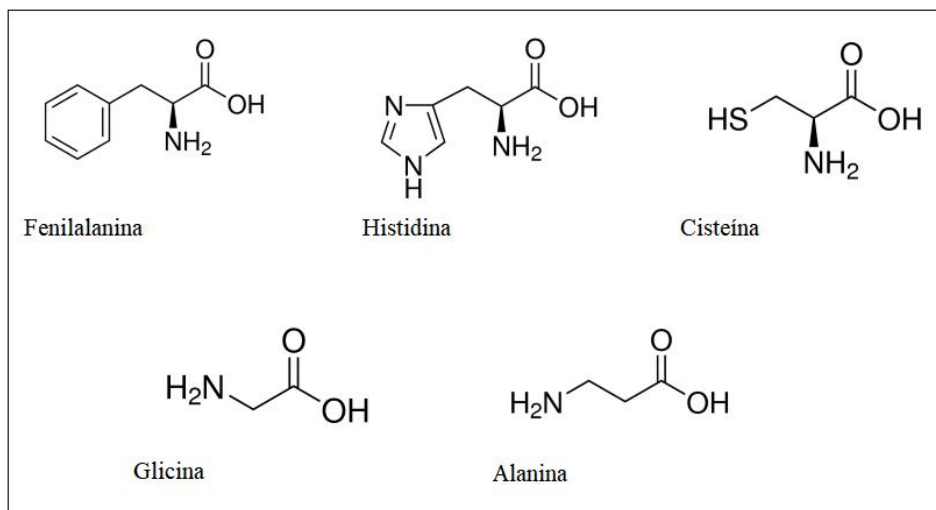
Foram realizadas diferentes modificações superficiais no GO com o objetivo de ter melhor dispersão das cargas carbonáceas em matrizes poliméricas. Em seguida, foi feita uma redução química para retirada dos grupos oxigenados excedentes, ainda presentes no óxido, visando restaurar a condutividade das cargas, apresentadas a seguir.

3.1.1.1 Modificação superficial do GO com aminoácidos

Para modificação superficial do GO, foram utilizados aminoácidos e teve-se como base o trabalho de Mallakpour e colaboradores (2014). Buscando realizar a modificação da superfície do grafeno, 0,1 g de GO foram suspensos em 10 mL de água e sonicado por 10 min, depois 0,3 g de aminoácido acrescentados (fenilalanina,

β -alanina, histidina, glicina - representados na Figura 16). Nesta mistura foram inseridos 0,1 g de hidróxido de sódio (NaOH) em 10 mL de água e a solução agitada por 24 h à 80°C.

Figura 16 – Estrutura dos diferentes aminoácidos



Fonte: A Autora (2019)

3.1.1.2 Redução química do GO

Diferentes agentes redutores foram utilizados para a redução química do óxido de grafeno, visando posterior comparação do melhor método redutor. Primeiro, 30 mg de GO suspenso em 50 mL de dimetilformamida (DMF) e água DI (5:1) foram colocados sob agitação por 24 h na presença de sulfato de hidrazina, a mistura foi lavada com DMF várias vezes, filtrada e seca a 80°C por 12 h. Utilizando o aminoácido L-cisteína (Figura 16) como agente redutor, 17 mg de GO em 10 mL de água, com 0,34 g do aminoácido, foi colocado em agitação magnética por 72 h à temperatura ambiente. O material obtido foi centrifugado a 4000 rpm, colocado numa solução aquosa de 20 mL de NaOH (0,1 mol/L) e novamente realizada a centrifugação. Por fim, foi feita a lavagem do material com etanol para atingir pH = 7 e a secagem a 80°C durante 24 h obtendo-se o óxido de grafeno reduzido (RGO).

3.1.1.3 Aminoácidos em solução de ninhidrina

Para quantificação de aminoácidos na amostra de óxido de grafeno (GO), antes e após a redução, foi utilizado o teste com ninhidrina nas dispersões de reação, uma vez que ninhidrina detecta a presença do grupo α -amino livre dos aminoácidos, alterando a coloração da solução. Para isso foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução de ninhidrina – 100 mg de ninhidrina em 100 mL de solução tampão fosfato de potássio (0,1M; pH 6,8).
- Soluções de aminoácidos – o aminoácido a ser testado (fenilalanina e histidina) foi colocado em diferentes concentrações (0,06; 0,09; 0,13; 0,18; 0,23; 0,27 - em mg/mL) na solução de ninhidrina, com as amostras feitas em duplicata.
- Solução de GO e RGO modificado com fenilalanina/histidina – 5 mg do material foi disperso em solução de ninhidrina.

Em diferentes tubos de ensaio, foram colocadas as soluções de aminoácidos em ninhidrina. Essa mistura foi aquecida em banho maria por cerca de 5 minutos. Na presença da ninhidrina, a solução com fenilalanina/histidina apresenta coloração violeta, que se intensifica à medida que aumenta a concentração do aminoácido na solução. As soluções de GO e RGO modificado com fenilalanina (Phe-GO, Phe-RGO) e com histidina (His-GO, His-RGO), também foram colocadas em banho-maria, para verificar a mudança de coloração. Todas as soluções, após mudança de coloração, foram analisadas quanto a absorbância no espectrofotômetro UV-Visível.

3.2 Materiais para blindagem e proteção antiestática

Compósitos poliméricos a base de PVA e grafeno foram preparados. Às matrizes poliméricas foram adicionadas diferentes porcentagens de massa da carga formando um total de 1 g de mistura matriz/carga. As cargas funcionalizadas e reduzidas com aminoácido e com boa dispersão em matrizes polares foram misturadas ao PVA em 10 mL de H₂O, e a solução foi agitada por 24 h a 90°C. Com essa mistura se obteve filmes compósitos pelo método de derrame (*film casting*). Dessa forma as misturas foram derramadas numa placa de Petri de 10 cm e

deixadas, à temperatura ambiente de 27°C, durante 7 dias para evaporação do solvente.

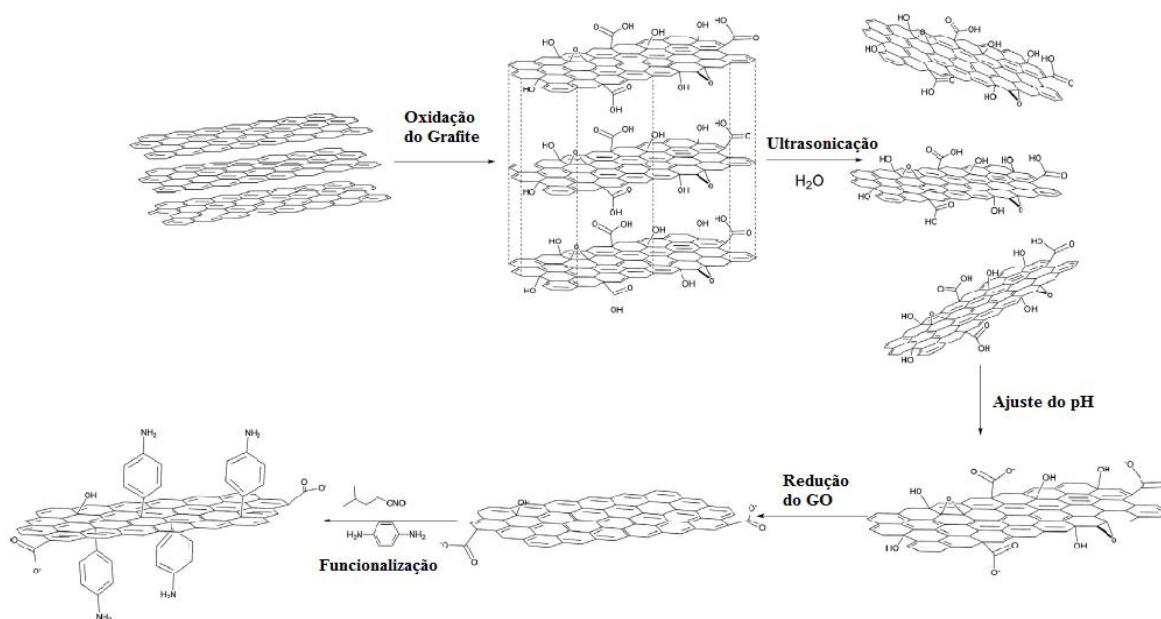
Com o intuito de obter um material que, além de filme semiconductor, também fosse espesso o suficiente para que apresentasse boa eficiência de blindagem eletromagnética, alguns compósitos com maiores quantidades de cargas foram preparados (15% e 30%), e o processo de formação dos filmes foi o mesmo citado anteriormente.

3.3 Compósitos de grafeno modificado covalentemente com polianilina

Nesta etapa, 150 mg de GO em 150 mL de água DI foram colocados numa sonda ultrassônica por 60 min, depois, usando uma solução aquosa 1M de NaOH, teve o pH ajustado para 9. À mistura, se adicionou 2,57 g de sulfato de hidrazina, agitando por 60 min a 100°C, obtendo-se uma solução de óxido de grafeno reduzido (RGO). Nesta solução foram inseridos 2 mL de nitrato de isoamila e 1,5 g de fenilenodiamina (PPD), e a mistura foi submetida à agitação magnética por 10 h a 80°C. A dispersão foi filtrada e colocada para secar a 80°C por 24 h, sendo obtido o RGO modificado com fenilenodiamina, que será chamado de RGOPPD. O esquema de redução e modificação com PPD é ilustrado na Figura 17.

Posteriormente, o RGOPPD foi utilizado para formação de compósitos com a polianilina (PANI) em um método de polimerização interfacial (HERRERA-ALONSO et al., 2007; ZHU et al., 2012). Anilina (0,8 mL) com 0,20 g de RGO_PPD foram colocados em 40 mL de clorofórmio – a parte orgânica da solução. Acima da parte orgânica foi acrescentada a fase aquosa, onde 1,5 mL de ácido clorídrico (HCl) com 0,5 mL de persulfato de amônio foram colocados em 37,5 mL de água. À temperatura ambiente (27°C), o material ficou em repouso (para que ocorresse a polimerização) durante 2h. Na sequência, o nanocompósito de PANI com o RGOPPD foi filtrado, lavado com etanol e colocado para secar a 80°C por 24 h. O material obtido (PANI com RGOPPD) foi disperso em água, a solução foi depositada sobre um substrato de acrílico e eletrodos de grafite foram colocados para secagem do solvente e formação de uma película e posterior realização dos testes de condutividade e detecção de gás.

Figura 17 – Esquema da síntese do RGO funcionalizado com fenilenodiamina



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2014).

3.4 Caracterização das amostras

Cada etapa de preparação, tanto do aditivo quanto das matrizes poliméricas e seus compósitos, foi analisada por diferentes caracterizações espectroscópicas, térmicas e elétricas. Para essas análises foram utilizados os equipamentos e condições listados a seguir.

- Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, em inglês – Fourier Transform InfraRed) – Para análise das interações químicas entre as cargas carbonáceas, os agentes redutores e modificadores, e as matrizes poliméricas, foi utilizado o equipamento FTIR modelo 4600 da Jasco, com acessório de refletância total ATR, no intervalo de número de onda 4000 a 500 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, DEN-UFPE.
- Análise Térmica – O comportamento térmico, os parâmetros cinéticos e de cristalinidade das amostras foram analisados por meio de Calorimetria diferencial de varredura (DSC – do inglês – Differential Scanning Calorimetry) e

Análise Termogravimétrica (TGA- do inglês, Thermogravimetric Analysis), com o equipamento TGA/DSC 2STARe da System-Mettler Toledo, usando fluxo de nitrogênio (50mL/min), no intervalo de 25 a 1000°C, em taxas de aquecimento de 10, 30 e 50°C/min, localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, DEN-UFPE.

- Espectrofotometria no Ultravioleta - Visível (UV-Vis): A quantificação de aminoácido nas amostras de óxido de grafeno modificado foi realizada através do espectro de absorbância *versus* comprimento de onda, obtido com Espectrofotômetro V-730 Jasco - varredura de 380 a 800 nm - do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas, DEN-UFPE.
- Difração de Raios-X (DRX) – Os difratogramas para as etapas de oxidação e redução do grafeno foram obtidos através do difratômetro de raios-x Bruker, modelo D8 Advance Davinci, ângulo de varredura (2θ) de 5 a 70°, radiação com tubo de CuK, tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, localizado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).
- Os filmes de PVA e os compósitos foram irradiados com raios gama de uma fonte de ^{60}Co ($E_\gamma \sim 1,25 \text{ MeV}$) nas doses de 3, 5 15 e 30 kGy, com taxa de dose $\sim 3,032 \text{ kGy/h}$ no GAMALAB, DEN-UFPE.

Os filmes à base de PVA com grafeno também foram analisados com testes de condutividade elétrica e quanto à eficiência de blindagem eletromagnética. O material compósito de grafeno e PANI, foram colocados na presença do gás hidrogênio, num sistema fechado, onde foi analisada a alteração de sua resistência na presença do gás.

3.4.1 Determinação da resistência elétrica

As medidas de resistência elétrica de todos os filmes preparados foram realizadas utilizando um Eletrômetro (Electrometer KEITHLEY 6517B) - localizado no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas (LPN-UFPE). Pontos de cola condutiva

de prata (CP-2000, TP-2, Delta Technologies Limited) foram depositados sobre os filmes para melhorar o contato das garras metálicas.

O cálculo da condutividade elétrica (σ) dos filmes foi realizado a partir da resistência elétrica (R) medida através do eletrômetro e utilizou-se a Equação 14 (MOON; SPENCER, 1961) para determinar a resistividade (ρ) do material e, por consequência, a condutividade em $S.cm^{-1}$.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d \left(\cosh^{-1} \frac{d}{d_0} \right)}{2,27 R t^2} \quad (14)$$

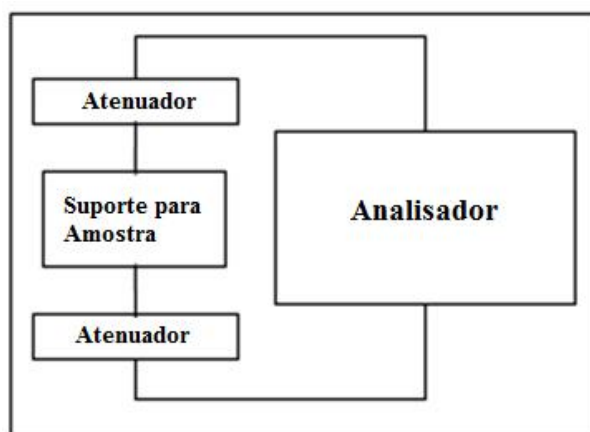
Onde, t = espessura da amostra, d = distância entre os contatos, d_0 = diâmetro dos contatos.

3.4.2 Análise da Eficiência de Blindagem e Detecção de gás

3.4.2.1 Efetividade de blindagem

A efetividade de blindagem (EB) é determinada utilizando um dispositivo de teste projetado, segundo as normas da ASTM D4935-10, para se conectar a dois atenuadores que em cada extremidade será ligada ao analisador de rede de radiofrequência Agilent 8717ET RF (300kHz - 3000MHz). Esse esquema é ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Esquema para medição da EB



Fonte: A Autora (2019)

A proposta deste dispositivo de EB é determinar a perda na intensidade ao se colocar um material para blindagem por onde há passagem do sinal. Assim, a EB é determinada medindo-se a diferença entre a intensidade do campo elétrico com uma amostra de referência (AR) e a amostra com o material de blindagem (AB), com o valor em decibéis (dB), como mostrado na Equação 15 (VASQUEZ et al., 2009).

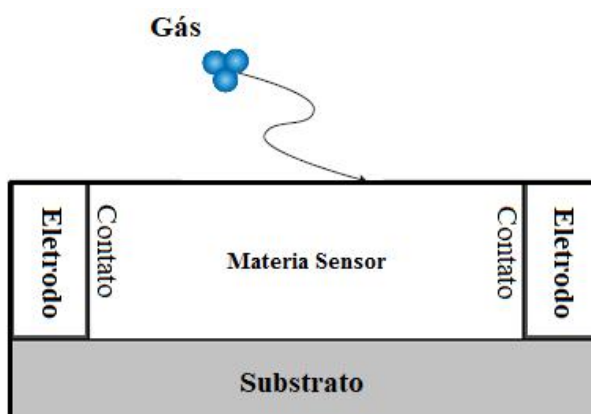
$$EB = 20 \log_{10} \left(\frac{E_{AR}}{E_{AB}} \right) = (dB)_{AR} - (dB)_{AB} \quad (15)$$

Sendo o material eletricamente fino, ou seja, possuindo espessura 0,01 vezes menor do que o comprimento de onda do sinal que atravessa a amostra, deve ser isotrópico e as propriedades elétricas são independentes da frequência. Dessa forma, se o material é eletricamente fino não precisa ter medidas de EB para diferentes frequências e para melhores resultados de EB, o material de blindagem e a referência precisam ter a mesma espessura (VASQUEZ et al., 2009).

3.4.2.2 Sistema para sensores de gás

Para realizar os testes quanto à sensibilidade do material sensor, utilizou-se o esquema para testes de condutividade, porém o material foi colocado numa câmara na presença de misturas gasosas contendo hidrogênio em quantidades conhecidas (Figura 19) e a variação na resistência foi registrada.

Figura 19 - Configuração experimental para teste do sensor



Fonte: Adaptado de Bai; Shi (2007).

A produção desses novos materiais semicondutores, bem como sua caracterização e testes de aplicabilidade foram realizadas a fim de se obter um novo material para uso em sensores de hidrogênio com aplicações em células de combustível, indústria de produção e armazenagem de combustível, dentre outras. Em adição, a investigação quanto as alterações na efetividade de blindagem eletromagnética busca a obtenção de materiais inovadores com potenciais aplicações para as indústrias automobilística, naval e aeroespacial. Por outro lado, pequenas alterações na produção do material, a saber modificações de espessura e quantidade de aditivo, podem levar a materiais eletrônicos com propriedades antiestáticas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

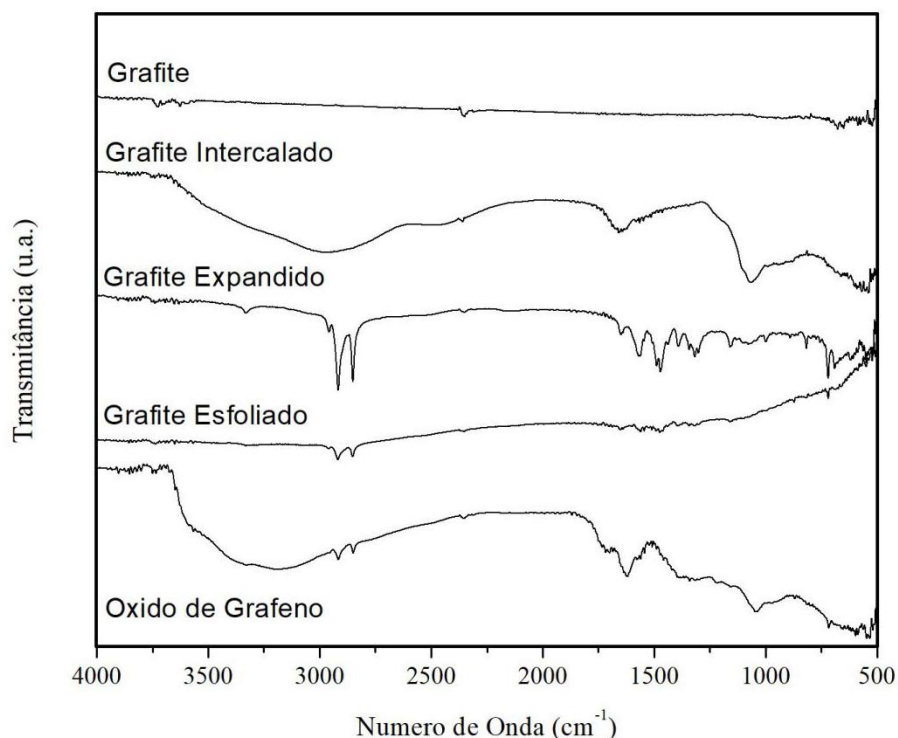
4.1 Caracterização do óxido de grafeno

4.1.1 Análise Espectroscópica

Na obtenção das folhas de grafeno, todas as etapas – intercalação, expansão, esfoliação, oxidação e redução – foram analisadas por FTIR-ATR a fim de observar as alterações sofridas pelo grafite e confirmar mudanças devido a presença de grupos funcionais que caracterizam cada etapa. Na Figura 20, é possível verificar as modificações sofridas em cada etapa, a partir do grafite até à oxidação, que é caracterizada pela presença dos grupos funcionais oxigenados (hidroxila, epóxi, carbonila, carboxila). Com a intercalação do grafite com os ácidos sulfúrico e nítrico, aparecem bandas em 3042 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} referentes aos grupos hidroxila e às ligações duplas entre carbonos, respectivamente; ainda observa-se a presença de grupos C-O em 1060 cm^{-1} . Sendo o processo de intercalação considerado uma primeira oxidação do material, os grupos funcionais que aparecem nessa etapa são esperados devido a presença de grupos oxigenados conforme dados da literatura (CHEN et al., 2011).

Após a expansão com micro-ondas e esfoliação por ultrassonicação, não há evidência de grupos funcionais contendo heteroátomos, comprovando que os ânions que haviam sido intercalados foram expulsos por vaporização. A oxidação do grafite é confirmada pela presença de uma banda larga centrada em 3325 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento do grupo OH. Adicionalmente, em 1215 cm^{-1} e 1046 cm^{-1} verifica-se bandas referentes ao grupo C-O de epóxi e alcóxi, respectivamente, além de bandas em 1714 cm^{-1} e 1619 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações C=O e de ligações C=C (CHEN et al., 2011; MALLAKPOUR et al., 2014).

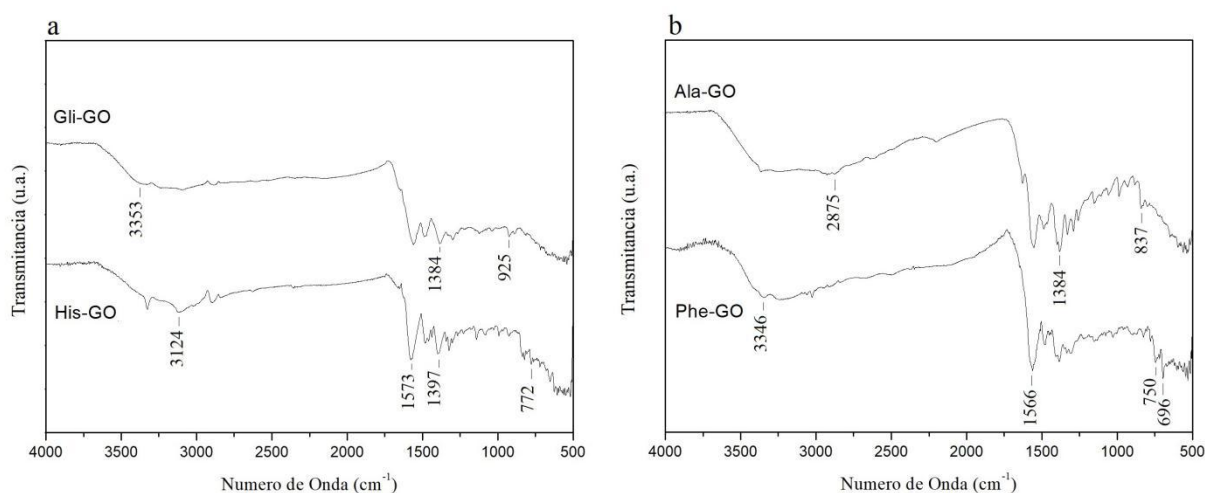
Figura 20 - Espectros de FTIR-ATR das diferentes etapas para obtenção do GO



Fonte: A Autora (2019)

O óxido de grafeno (GO) foi funcionalizado com diferentes aminoácidos, seus espectros FTIR-ATR são mostrados na Figura 21 (a e b), para verificar a interação de cada aminoácido com as folhas de grafeno. Os espectros apresentam bandas características do GO, como a presença de bandas em aproximadamente 1050 cm^{-1} e 1220 cm^{-1} atribuídas às vibrações de ligações C-O, bandas próximas à 3300 cm^{-1} que atribui-se aos grupos OH e uma banda entre $2850\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ referente às vibrações de estiramento do C-H, confirmando a presença de grupos funcionais em decorrência do processo de oxidação. Devido à funcionalização, outros picos são observáveis e, como discutidos por alguns trabalhos (MALLAKPOUR et al., 2014; WANG et al., 2008), as bandas entre 1615 e 1630 cm^{-1} são relativas ao estiramento de grupos C=O de grupos amidas e bandas entre 1550 a 1570 cm^{-1} referentes a deformações angulares de grupos NH_2 . Em adição, observa-se a presença de bandas em torno de 3350 cm^{-1} e 1390 cm^{-1} referentes aos grupos NH. Essas bandas indicam que houve uma modificação superficial do óxido de grafeno com os aminoácidos.

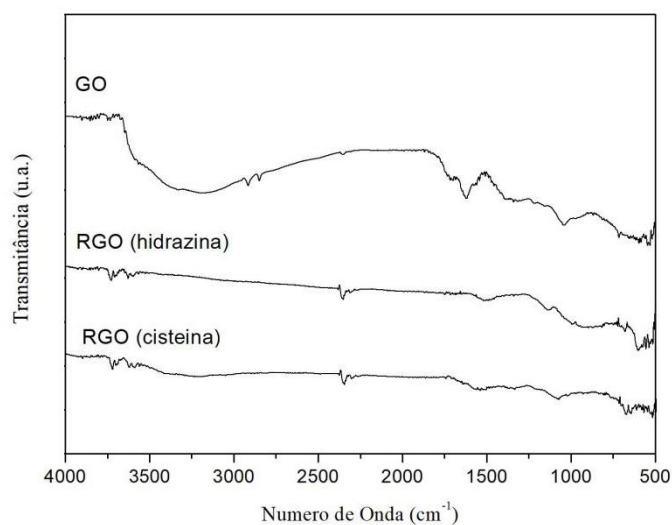
Figura 21 - Espectro de FTIR-ATR do GO modificado superficialmente com (a) histidina e glicina, (b) β -alanina e fenilalanina



Fonte: A Autora (2019)

Após a funcionalização, o GO foi reduzido, por diferentes rotas, com o objetivo de retirar os grupos funcionais oxigenados gerados nos anéis aromáticos, e restaurar a condutividade do sistema π conjugado do grafite, obtendo-se um óxido de grafite modificado e reduzido (RGO). Para comparação, o óxido de grafeno, sem modificação, foi reduzido com hidrazina e cisteína, onde os espectros de FTIR – Figura 22 – revelam que, com os dois agentes redutores, houve uma redução nas bandas relacionadas aos grupos funcionais presentes no GO, confirmando a eficiência na redução realizada por esses agentes.

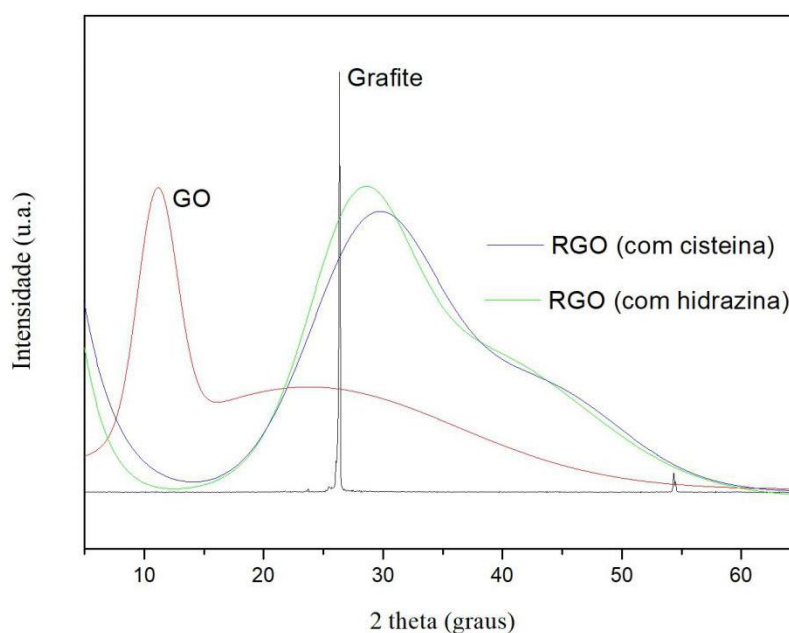
Figura 22 - Espectros FTIR-ATR do GO reduzido com hidrazina e com cisteína



Fonte: A Autora (2019)

A análise dos padrões de difração de raios-X permitiu avaliar a diferença estrutural entre o grafite natural, o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido por distintas rotas. Os resultados de DRX, mostrados na Figura 23, revelam a presença de um pico de difração de intensidade elevada em $26,3^\circ$ correspondente ao espaçamento basal em, aproximadamente 0,340 nm, característico do grafite natural (EL ACHABY, 2012). Por outro lado, devido à inserção de grupos funcionais oxigenados, o espectro do GO apresenta um pico em $10,5^\circ$ indicando um aumento no espaçamento entre as camadas, revelando a intercalação com grupos funcionais e oxidação do grafite, obtendo-se um material mais amorfo. Após o tratamento de redução, usando hidrazina e cisteína como agentes redutores, ambas as amostras revelaram uma diferença estrutural comparadas ao GO. A redução pode ser confirmada pelo desaparecimento do pico em $10,7^\circ$ e o reaparecimento de picos próximos a $28,7^\circ$ e $29,6^\circ$, indicando um maior empacotamento entre as camadas, diminuindo o espaçamento basal quando comparado com o espaçamento do GO. Todavia, o material reduzido apresenta um pico com deslocamento em relação ao pico em 26° característico do grafite, que se deve à presença de grupos funcionais residuais no RGO, mas ainda indica uma reorganização das camadas no óxido de grafeno reduzido (CHEN et al., 2011).

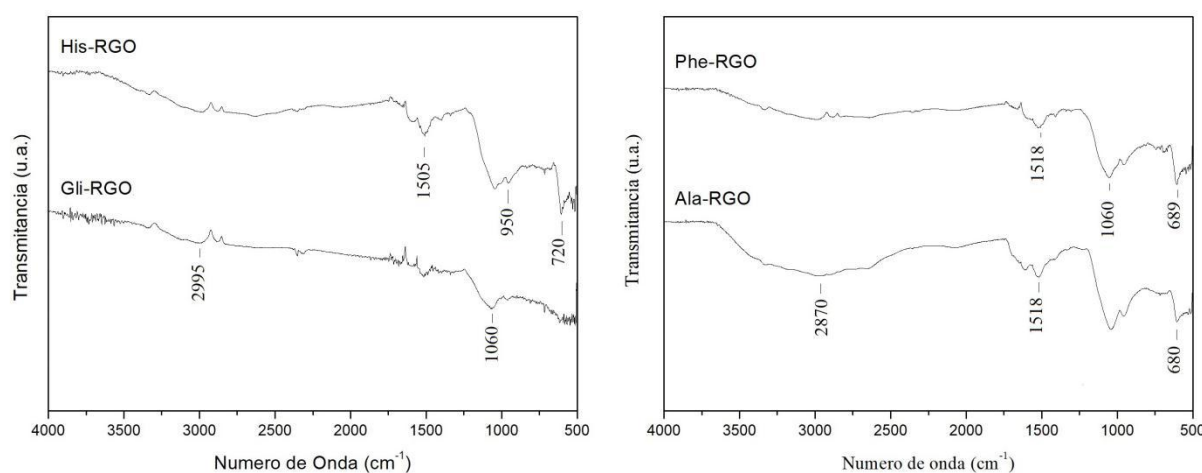
Figura 23 - Padrões de DRX para o grafite, GO e RGO



Fonte: A Autora (2019)

Nos espectros FTIR-ATR apresentados na Figura 24 (a e b), que mostra a redução com hidrazina dos GOs modificados, é possível observar que, com a redução, as bandas relacionadas aos grupos funcionais oxigenados são reduzidas – com exceção apenas do RGO/ β -alanina, que tem a presença de uma banda forte relativa ao grupo OH. Esses RGO funcionalizados ainda apresentam bandas entre 1040 e 1060 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de grupos C-O e entre 1640 a 1660 cm^{-1} relativas ao estiramento C=O de grupos amidas.

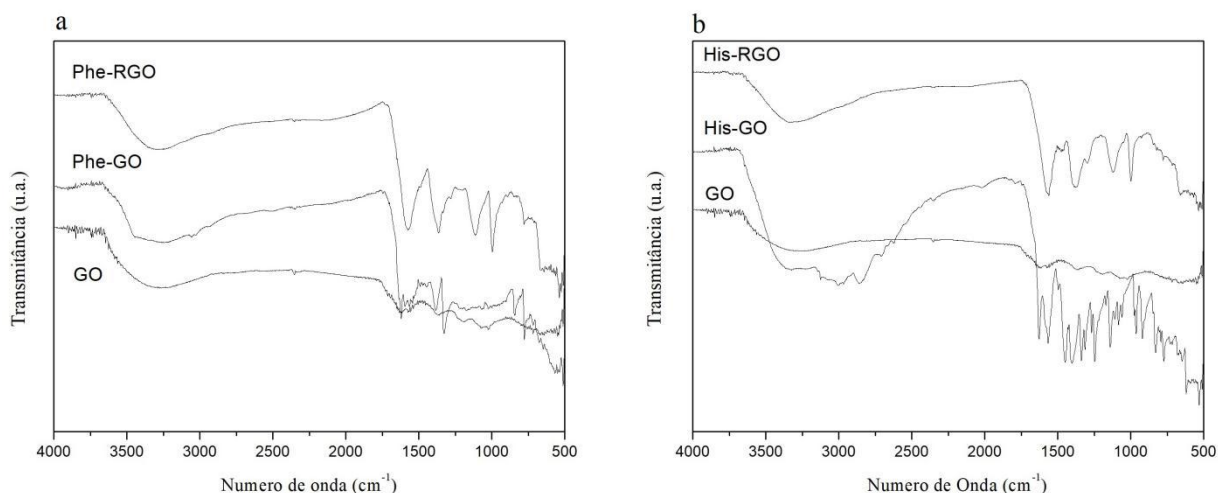
Figura 24 - Espectros FTIR-ATR do GO modificado com os diferentes aminoácidos, reduzidos com hidrazina



Fonte: A Autora (2019)

Com o intuito de substituir o uso da hidrazina como agente redutor das folhas de grafeno, a L-cisteína também foi utilizada para reduzir os GOs modificados com Fenilalanina e Histidina - Figura 25. Com isso, obteve-se uma redução mais suave, usando um redutor ambientalmente amigável que tem a eficiência confirmada pela redução de intensidade das bandas relacionadas aos grupos funcionais oxigenados (quando comparado aos espectros do GO e do GO modificado). Esses RGOs funcionalizados ainda apresentam bandas em torno de 1570 e 990 cm^{-1} que são atribuídas às vibrações de grupos C=C, e ainda, picos próximos a 770 e 680 cm^{-1} relativos à presença de anéis aromáticos (MALLAKPOUR et al., 2014).

Figura 25 - Espectros FTIR do GO modificado com fenilalanina (a) e histidina (b), ambos reduzidos com L-cisteína



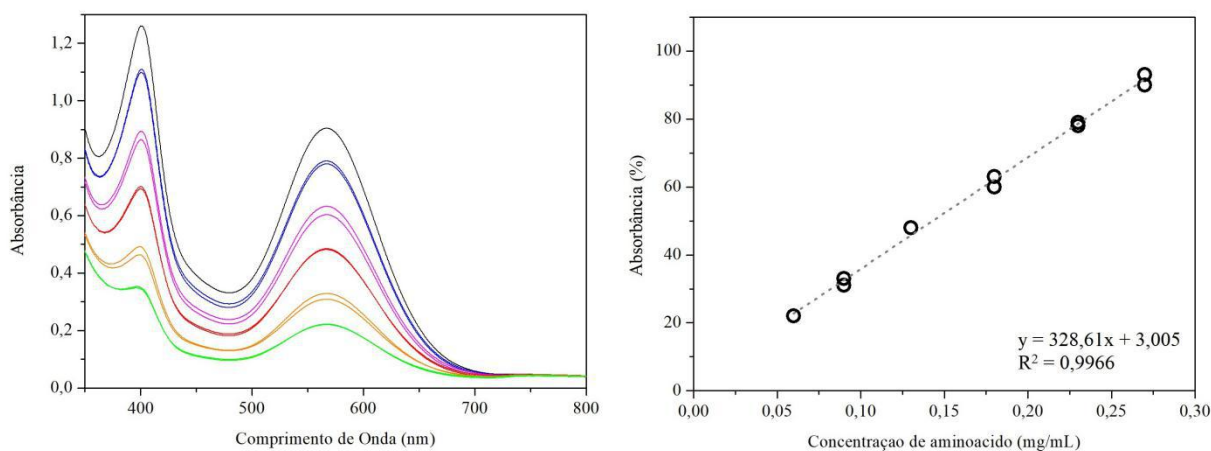
Fonte: A Autora (2019)

4.1.2 Análise UV-Vis: Quantificação de aminoácido

Os aminoácidos, em diferentes concentrações, foram colocados em solução de ninhidrina - sob aquecimento - uma vez que, na presença desse composto, os aminoácidos (fenilalanina e histidina) reagem, resultando em um produto final de coloração violeta que é intensificada à medida que a quantidade de aminoácido na solução aumenta. Sendo assim, as soluções com os aminoácidos foram analisadas, quanto a sua absorbância no comprimento de onda referente à cor violeta, através da espectrofotometria UV-Vis, bem como as soluções, também em ninhidrina, do GO e RGO modificados com esses aminoácidos.

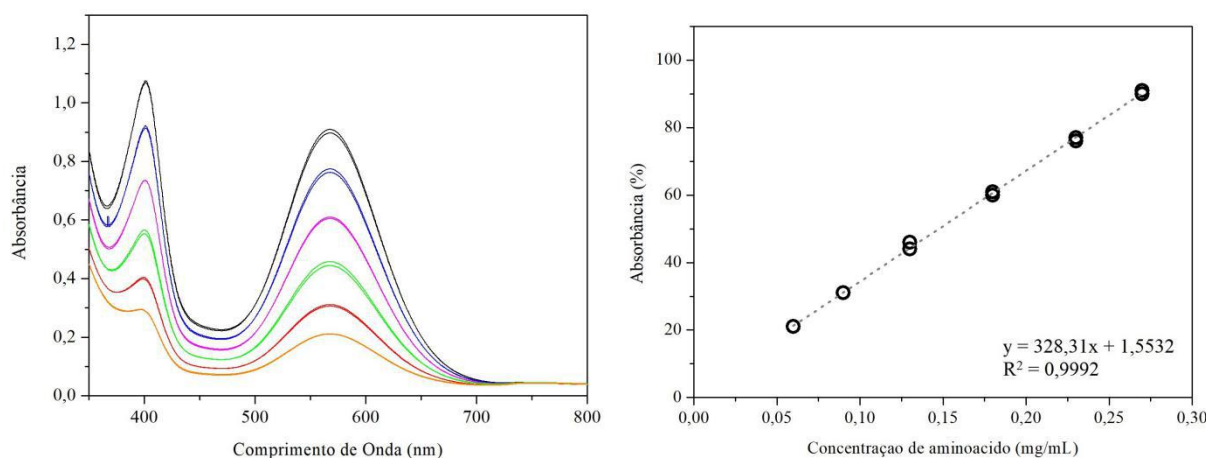
Com a análise UV-Vis foi possível obter os espectros de absorbância, Figuras 26 e 27, de cada solução com concentrações conhecidas de aminoácidos. Para cada aminoácido, foram feitas 6 soluções, em duplicata, variando a concentração, sendo possível obter uma curva de calibração (Figuras 26 e 27 - direita) devido a proporcionalidade entre a absorção (em 567 nm) e a concentração de cada amostra.

Figura 26 - Espectro UV-Vis das soluções de Histidina em diferentes concentrações (esquerda) e curva Absorbância versus Concentração



Fonte: A Autora (2019)

Figura 27 - Espectro UV-Vis das soluções de Fenilalanina em diferentes concentrações (esquerda) e curva Absorbância versus Concentração

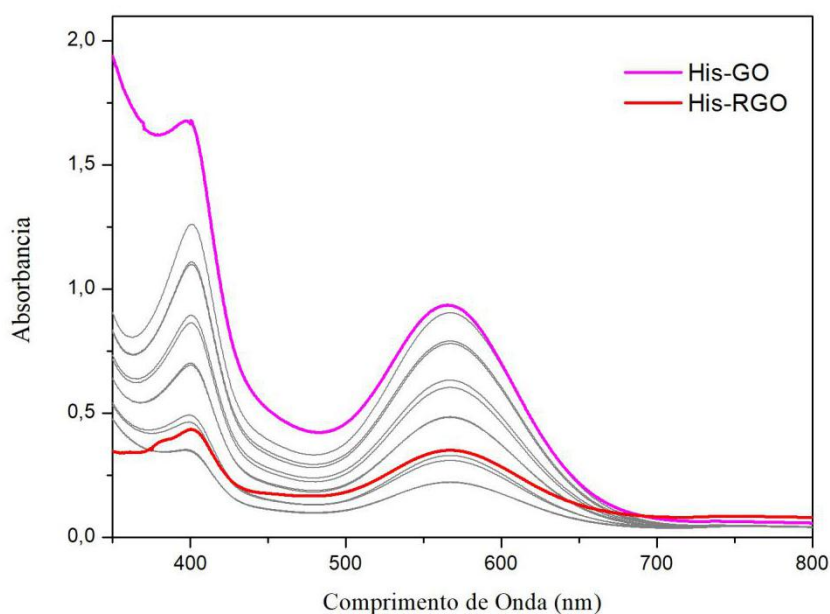


Fonte: A Autora (2019)

Os gráficos absorbância *versus* concentração apresentam coeficientes de correlação superiores a 0,99, que ratifica a linearidade do método desenvolvido. A equação da reta permite obter a relação direta entre a absorção (y) e a concentração de aminoácido presente na amostra (x). Assim, obtendo-se o espectro da solução contendo GO modificado com os dois aminoácidos em questão (Figuras 28 e 29), foi possível estimar a quantidade de aminoácido presente em cada dispersão de óxido,

antes e após a redução química. Os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 6, revelam que a modificação com Histidina foi mais eficiente, devido a quantidade de aminoácido que fica no material, permitindo que haja mais grupos ligados à superfície das folhas de grafeno, mesmo após o processo de redução química. Isso contribui no processo de dispersão da carga no solvente e pode melhorar a interação com a matriz polimérica em compósitos.

Figura 28 - Espectro UV-Vis de soluções de GO e RGO com Histidina comparado aos espectros de soluções de histidina

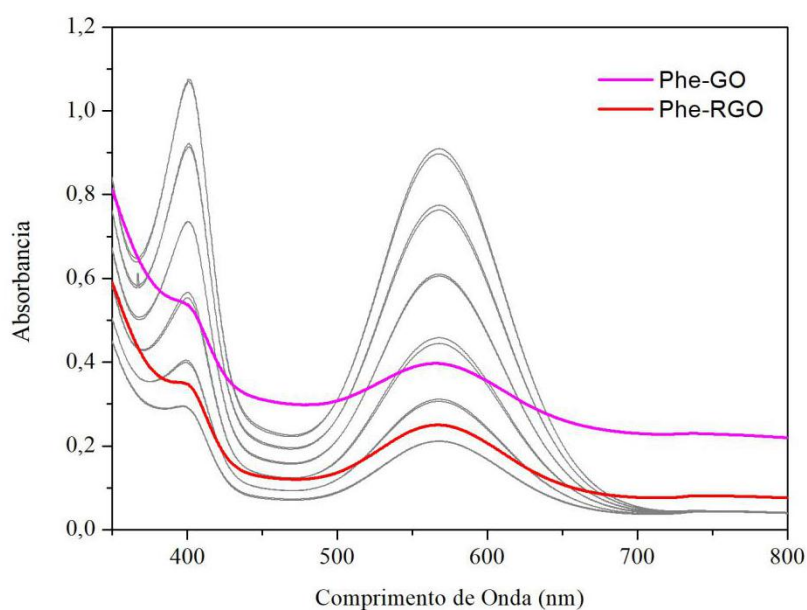


Fonte: A Autora (2019)

Tabela 5 – Dados de concentração do aminoácido histidina em soluções de GO retirados a partir da curva de calibração

Amostra	Concentração de		Concentração de	
	Aminoácido (mg/mL)	Absorbância (%)	His-GO (mg/mL)	Aminoácido em GO modificado
His-GO	0,27	93	0,44	61%
His-RGO	0,10	35	0,44	23%

Figura 29 - Espectro UV-Vis de soluções de GO e RGO com Fenilalanina comparado aos espectros de soluções de fenilalanina



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 6 - Dados de concentração do aminoácido fenilalanina em soluções de GO retirados a partir da curva de calibração

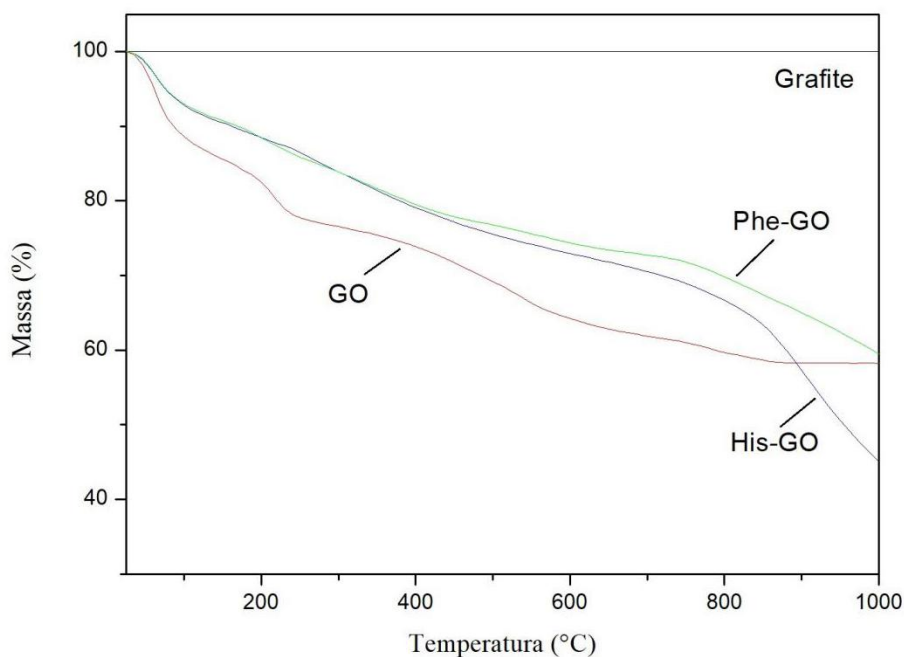
Amostra	Concentração de Aminoácido (mg/mL)	Absorbância (%)	Concentração de Phe-GO (mg/mL)	Aminoácido em GO modificado
Phe-GO	0,12	40	0,44	27%
Phe-RGO	0,07	25	0,44	16%

4.1.3 Análise Térmica

O processo de modificação e redução do óxido de grafeno, preparado a partir do grafite, também foi analisado quanto ao comportamento térmico, visando conhecer a estabilidade térmica de cada material e seus principais parâmetros térmicos, como T_{onset} - temperatura inicial de cada etapa de degradação, $T_{\text{máx}}$ - temperatura de máxima taxa de degradação para cada etapa, e Δm - perda de massa em cada etapa de degradação.

A Tabela 7 apresenta os dados da análise termogravimétrica (TGA) do óxido de grafeno antes e após a modificação com fenilalanina e histidina – Figura 30. O grafite puro não apresenta nenhuma perda de massa até temperaturas de 1000 °C, enquanto que o GO apresenta uma leve perda de massa antes dos 50°C que pode ser atribuído a uma remoção de água ligada aos grupos funcionais oxigenados em sua superfície. Adicionalmente, há uma etapa de decomposição ocorrendo próximo a 200 °C, que atribui-se à decomposição desses grupos funcionais, sendo processos já esperado para o óxido de acordo com a literatura (CHEN, 2011). No GO modificado com os aminoácidos há uma diminuição na quantidade de grupos oxigenados livres na superfície do óxido, portanto nota-se um aumento na temperatura para o início de cada etapa de decomposição e menor perda de massa das amostras modificadas. Esse comportamento reforça a ideia de que as moléculas dos aminoácidos estão bem ligadas à superfície do óxido de grafeno, evitando que os grupos oxigenados causem a instabilidade térmica do GO.

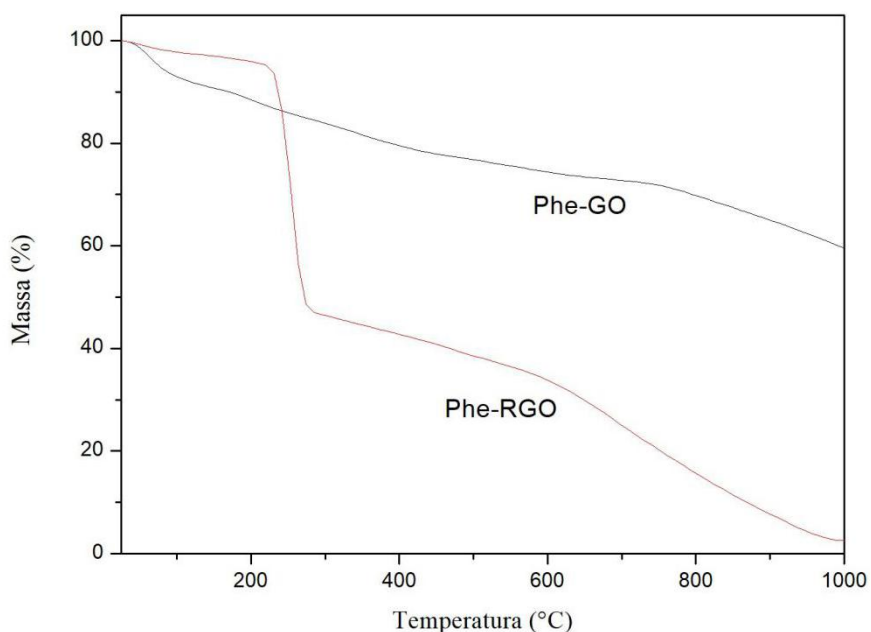
Figura 30 - Termogramas do Grafite e óxido de grafeno (GO), antes e depois da modificação com aminoácidos Fenilalanina (Phe-GO) e Histidina (His-GO)



Fonte: A Autora (2019)

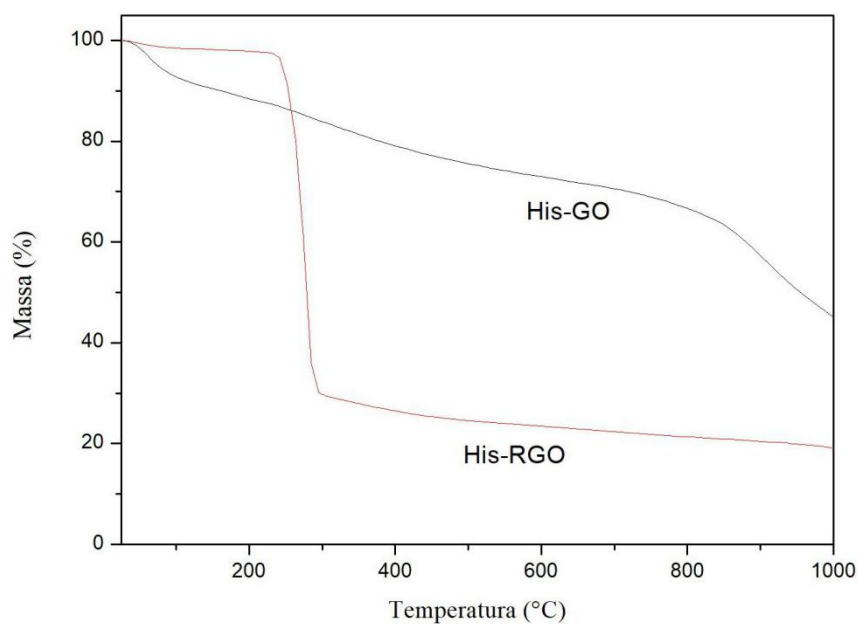
Os GOs modificados com fenilalanina e histidina, passaram pela redução química com a L-cisteína, seu comportamento térmico também foi analisado pelo TGA e os termogramas são apresentados nas Figura 31 e 32. Devido a presença de grupos funcionais oxigenados, em excesso, na superfície, o GO perde cerca de 10% de sua massa logo na primeira etapa de degradação, abaixo de 50 °C. Todavia, nota-se que o aminoácido não é retirado durante o aquecimento, mesmo acima de 200°C a perda de massa é de, no máximo, 15%. Após a redução, observa-se um comportamento mais instável do material, no sentido de haver apenas uma etapa de decomposição onde ocorre, de forma muito rápida, uma enorme perda de massa das amostras (Phe-RGO e His-RGO) - cerca de 60%. Por outro lado, essa degradação só se inicia acima dos 200°C, indicando que o agente redutor agiu de maneira eficiente, retirando os grupos funcionais oxigenados da superfície do GO - eliminando a primeira etapa de decomposição presente antes e após a modificação. Os dados de temperatura inicial de degradação, temperatura de máxima decomposição e perda de massa, para cada etapa das amostras, são apresentados na Tabela 7.

Figura 31 – Termogramas do óxido de grafeno modificado com fenilalanina, antes (Phe-GO) e após a redução com cisteína (Phe-RGO)



Fonte: A Autora (2019)

Figura 32 – Termogramas do óxido de grafeno modificado com histidina, antes (His-GO) e após a redução com cisteína (His-RGO)



Fonte: A Autora (2019)

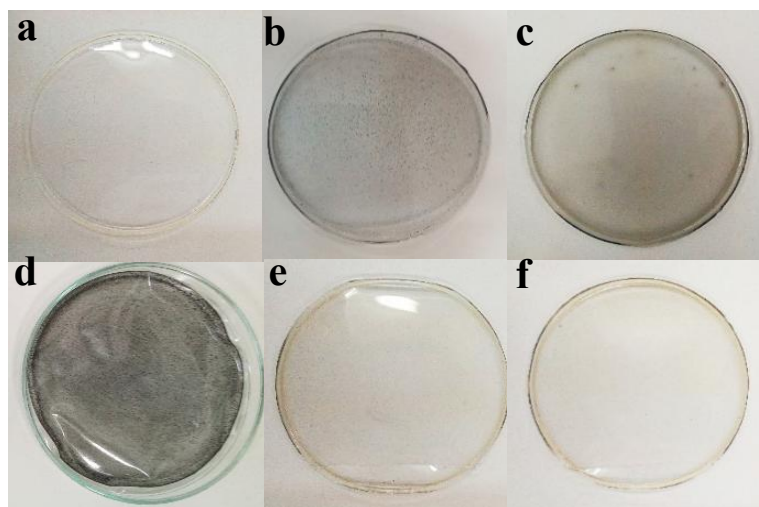
Tabela 7 – Dados da análise termogravimétrica para o óxido de grafeno modificado e reduzido

Amostras	1ª Etapa de degradação			2ª Etapa de degradação		
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)
GO	44,8 ± 1,3	61,8 ± 6,2	8,9 ± 3,6	202,8 ± 3,6	220,3 ± 3,0	13,1 ± 0,9
His-GO	50,4 ± 2,6	61,7 ± 9,3	6,4 ± 3,3	357,6 ± 4,3	385,9 ± 0,14	15,4 ± 4,0
His-RGO	244,1 ± 1,9	256,9 ± 4,7	67,5 ± 0,9	---	---	---
Phe-GO	71,9 ± 2,4	79,32 ± 2,7	10,7 ± 2,2	309,6 ± 4,7	339,9 ± 2,2	11,9 ± 0,4
Phe-RGO	238,4 ± 0,9	253,7 ± 5,1	56,9 ± 11,9	---	---	---

4.2 Materiais para Blindagem Eletromagnética e Proteção Antiestática

Os RGOs modificados com fenilalanina e histidina apresentaram melhor solubilidade em água e foram utilizados na preparação de compósitos com matriz polimérica de PVA – matriz polar. Essas cargas foram inseridas na matriz em diferentes concentrações, formando filmes homogêneos e flexíveis, com cerca de $120 \pm 20 \mu\text{m}$ de espessura. A homogeneização da carga na matriz fica mais perceptível quando comparados os filmes formados pelo PVA com o GO antes e após a funcionalização, como mostrado na Figura 33.

Figura 33 - Imagens dos filmes de (a) PVA e dos compósitos (b) PVA/GO, (c) PVA/RGO (reduzido com L-cisteína) e PVA/RGO modificado com (d) β -alanina (e) fenilalanina (f) histidina – Todos os compósitos apresentam concentração de 0,5 wt% de carga



Fonte: A Autora (2019)

4.2.1 Análise Térmica

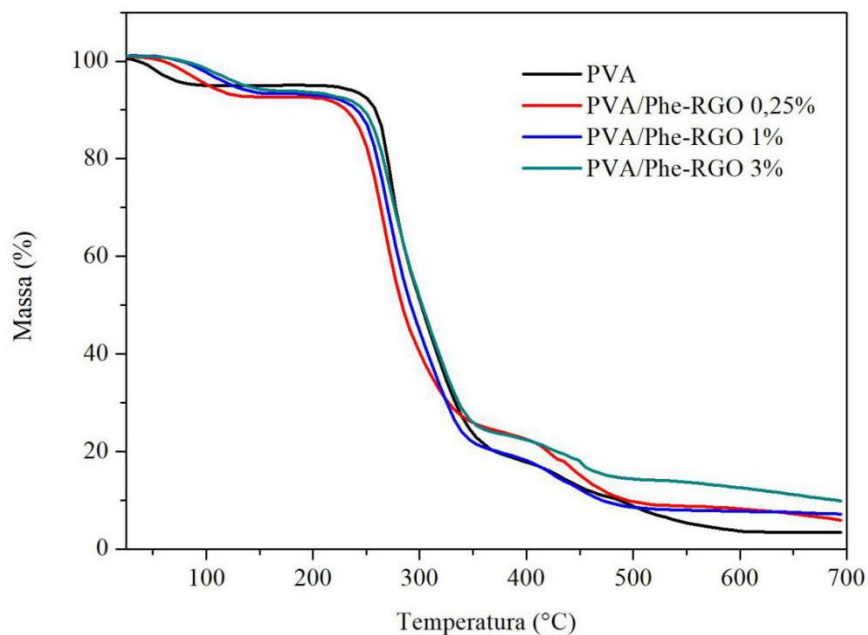
Os filmes obtidos a partir dos compósitos de PVA com diferentes concentrações do RGO modificado, também foram analisados quanto a estabilidade térmica e os parâmetros térmicos obtidos são mostrados nas Tabelas 8 e 9; assim como o grau de cristalinidade dos sistemas em estudo, obtido pela técnica de

calorimetria diferencial de varredura (DSC). O grau de cristalinidade, χ_c (%), foi determinado pela razão $\Delta H/\Delta H_0$, em que ΔH e ΔH_0 são, respectivamente, as entalpias de fusão de cada sistema composto PVA/RGO e do polímero PVA com 100% de cristalinidade, onde $\Delta H_0 = 138,6$ J/g (PEPPAS; MERRILL, 1976).

As análises térmicas do PVA apresentam duas etapas de degradação, um comportamento consistente com o que já vem sendo apresentado na literatura (RAVARI, 2019). Uma primeira perda de massa é observada abaixo dos 100°C e está relacionada à evaporação da água que foi adsorvida durante a preparação dos filmes. A primeira etapa de degradação, e também a mais expressiva, ocorre em ~259 °C, onde o material tem a maior perda de massa, estando ligada diretamente à eliminação dos grupos laterais hidroxilas, cisões da cadeia principal e formação de compostos voláteis; ao passo que a segunda etapa, ocorrendo em torno de 424°C, é atribuída à eliminação desses compostos formados, bem como às reações de ciclização e eliminação continuada dos grupos acetados residuais da polimerização, resultando em uma leve perda de massa (LOMAKIN et al., 2019).

Observa-se que a presença do grafeno, em diferentes quantidades nos compósitos (Figuras 34 e 35), não interfere significativamente nas propriedades térmicas da matriz polimérica, havendo, na maioria dos casos, uma pequena redução na temperatura inicial em cada etapa de decomposição (T_{onset}). Isto se deve, provavelmente, aos resíduos de grupos hidroxilas ainda presentes na estrutura do grafeno, que podem acelerar as reações de pirólises dos compostos. Adicionalmente, nota-se uma pequena variação no grau de cristalinidade dos compósitos quando comparados ao PVA puro - quando aditivado com Phe-RGO tem-se um decréscimo de cerca de 25% no grau de cristalinidade, que para a modificação com His-RGO a diminuição fica em torno de 18%.

Figura 34 - Curvas de TGA do PVA e dos compósitos PVA/RGO - modificação com fenilalanina

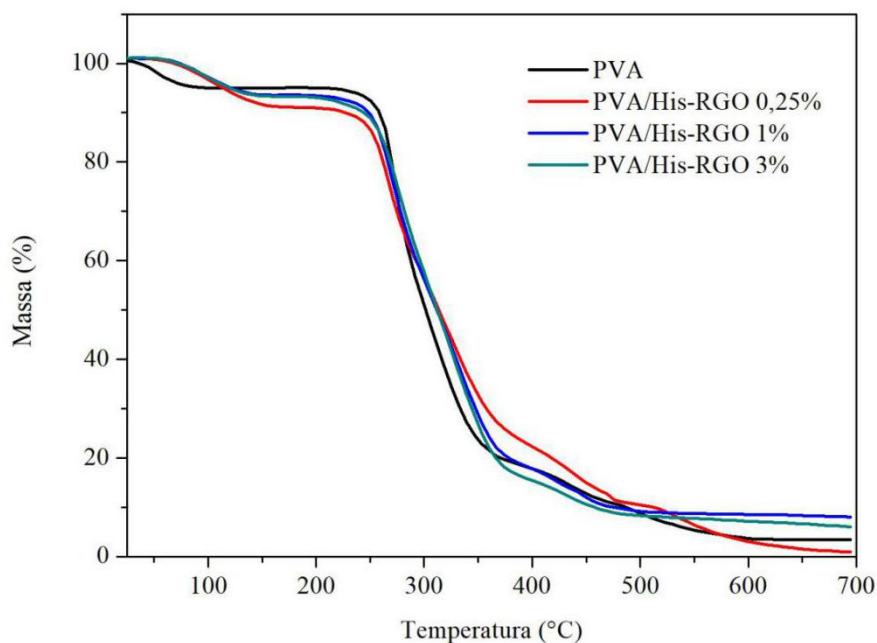


Fonte: A Autora (2019)

Tabela 8 - Parâmetros térmicos e de cristalinidade dos filmes de PVA e PVA/Phe-RGO

Carga (%)	1ª Etapa de decomposição			2ª Etapa de decomposição			
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	χ_c (%)
0,00	268,9 $\pm$ 10,5	280,3 $\pm$ 12,7	78,0 $\pm$ 5,0	428,7 $\pm$ 16,9	442,7 $\pm$ 3,0	10,0 $\pm$ 2,1	32,5 $\pm$ 1,2
0,25	246,9 $\pm$ 3,2	266,6 $\pm$ 0,7	68,0 $\pm$ 1,1	424,8 $\pm$ 1,5	437,1 $\pm$ 0,3	12,1 $\pm$ 1,4	23,5 $\pm$ 3,7
1,00	250,6 $\pm$ 0,5	267,9 $\pm$ 1,6	71,2 $\pm$ 0,5	412,5 $\pm$ 1,9	434,1 $\pm$ 10,4	11,0 $\pm$ 1,5	25,1 $\pm$ 1,0
3,00	255,7 $\pm$ 1,2	271,9 $\pm$ 1,5	72,2 $\pm$ 4,8	434,2 $\pm$ 17,1	450,4 $\pm$ 0,6	8,3 $\pm$ 0,4	23,8 $\pm$ 3,1

Figura 35 - Curvas de TGA do PVA e dos compósitos PVA/RGO – modificação com Histidina



Fonte: A Autora (2019)

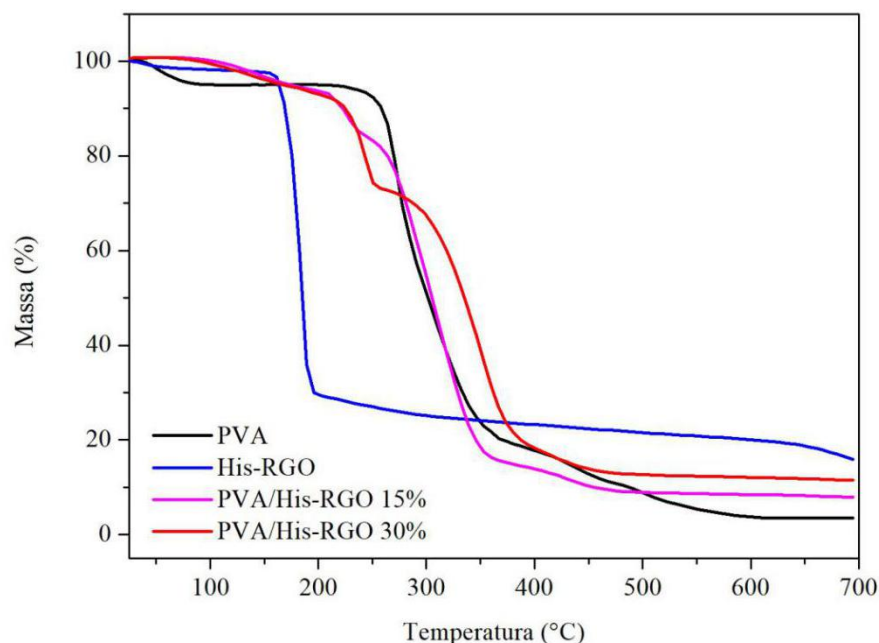
Tabela 9 - Parâmetros térmicos e de cristalinidade dos sistemas PVA e PVA/His-RGO

Carga (%)	1ª Etapa de decomposição			2ª Etapa de decomposição			
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	χ_c (%)
0,00	268,9 $\pm$ 10,5	280,3 $\pm$ 12,7	78,0 $\pm$ 5,0	428,7 $\pm$ 16,9	442,7 $\pm$ 3,0	10,0 $\pm$ 2,1	32,5 $\pm$ 1,2
0,25	250,9 $\pm$ 0,0	265,8 $\pm$ 2,2	67,0 $\pm$ 1,2	454,1 $\pm$ 7,8	464,6 $\pm$ 7,7	12,4 $\pm$ 2,2	28,5 $\pm$ 1,9
1,00	251,5 $\pm$ 3,1	270,2 $\pm$ 0,7	72,5 $\pm$ 1,2	427,0 $\pm$ 14,4	446,0 $\pm$ 5,7	10,2 $\pm$ 2,6	24,7 $\pm$ 1,9
3,00	263,3 $\pm$ 10,9	275,9 $\pm$ 1,7	76,2 $\pm$ 0,7	425,9 $\pm$ 0,7	436,7 $\pm$ 8,0	7,2 $\pm$ 1,1	27,4 $\pm$ 2,2

Diante disso, percebe-se que a estabilidade térmica do material foi mantida com a adição de aditivo nas concentrações mencionadas. Porém, essa estabilidade do material é claramente alterada, para altas concentrações de grafeno no compósito (15 e 30%), como mostrado na Figura 36. Para esses compósitos, a primeira etapa de decomposição, é referente ao aditivo (próximo a 200°C), onde a perda de massa é de ~11% e ~20%, para o compósito com 15% e 30% de aditivo, respectivamente. Por outro lado, a maior perda de massa, para cada material, ocorre em torno de 300°C, que, como já foi abordado anteriormente, está relacionada à

degradação da cadeia polimérica do PVA. Os parâmetros térmicos obtidos para os compósitos mencionados são apresentados na Tabela 10.

Figura 36 - Termogramas para o PVA, RGO modificado com histidina e os compósitos PVA/His-RGO com 15% e 30%



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 10 - Parâmetros térmicos dos sistemas PVA e PVA/His-RGO com concentrações de 15% e 30 wt%

Carga (%)	1ª Etapa de decomposição			2ª Etapa de decomposição			
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	χ_c (%)
0,0	268,9 $\pm$ 10,5	280,3 $\pm$ 12,7	78,0 $\pm$ 5,0	428,7 $\pm$ 16,9	442,7 $\pm$ 3,0	10,0 $\pm$ 2,1	32,5 $\pm$ 1,2
15,0	221,4 $\pm$ 7,2	235,5 $\pm$ 7,7	10,5 $\pm$ 2,4	312,4 $\pm$ 6,7	362,6 $\pm$ 10,7	63,0 $\pm$ 7,0	---
30,0	230,6 $\pm$ 1,2	244,1 $\pm$ 1,1	19,6 $\pm$ 0,5	310,8 $\pm$ 2,5	349,2 $\pm$ 0,8	59,1 $\pm$ 0,6	---

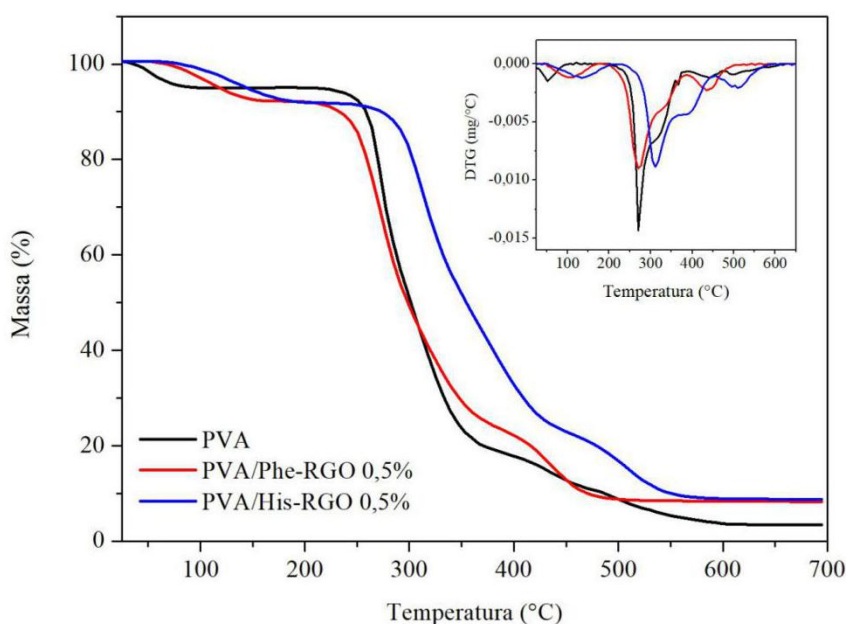
4.2.1.1 Energia de Ativação

Após observar o comportamento elétrico (que será explorado com mais detalhes no subitem 4.2.2) e considerando a obtenção de filmes homogêneos com cargas bem dispersas, os filmes com 0,5 wt% de concentração de carga em PVA foram considerados de melhor qualidade para aplicações em materiais antiestáticos. Com isso, o comportamento térmico, com os estudos dos parâmetros cinéticos de

suas reações termoativadas, foi averiguado com mais detalhes e essa análise será apresentada.

Como citado no subitem 2.4, a energia de ativação é um parâmetro térmico que pode ser obtido através da análise termogravimétrica, fazendo-se uso de modelos matemáticos que usam dados da temperatura e taxa de aquecimento. Foram escolhidos quatro métodos isoconversionais, ou seja, métodos que usam valores de temperatura em taxas de conversão (ou fator de conversão do material reagido) constantes em três taxas de aquecimentos, 10, 30 e 50 °C/min, com atmosfera de N₂. Os termogramas do PVA e dos compósitos com 0,5 wt% de RGO modificado com fenilalanina e histidina, são apresentados na Figura 37, os dados térmicos e de cristalinidade estão listados na Tabela 11. Conforme já mencionado, a inserção de cargas, em diferentes concentrações, não interfere significativamente na estabilidade térmica do polímero, onde se observa pequenas variações nas etapas de degradação de cada material, apesar da variação de aproximadamente 25% no grau de cristalinidade dos compósitos quando comparados ao PVA. Todavia esse comportamento não interfere na aplicabilidade que é sugerida neste trabalho, uma vez que as temperaturas de trabalho não chegariam às temperaturas de degradação do material e um material menos cristalino pode, inclusive, contribuir para a interação matriz/carga.

Figura 37 - TGA e DTG do PVA e compósitos com 0,5wt%



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 11 - Dados termogravimétricos do PVA e compósitos com 0,5% de carga

Sistemas	1ª Etapa de decomposição			2ª Etapa de decomposição			
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	χ_c (%)
PVA	268,9 ± 10,5	280,3 ± 12,7	78,0 ± 5,0	428,7 ± 16,9	442,7 ± 3,0	10,0 ± 2,1	32,5 ± 1,2
PVA/Phe- RGO (0,5%)	246,1 ± 0,6	265,2 ± 0,4	69,0 ± 1,0	428,4 ± 9,3	446,2 ± 1,5	13,3 ± 1,0	25,3 ± 2,7
PVA/His- RGO (0,5%)	247,9 ± 2,4	266,7 ± 2,3	66,3 ± 1,2	440,8 ± 18,1	446,5 ± 13,4	12,3 ± 1,4	25,8 ± 0,9

Ao analisar o PVA observa-se uma expressiva etapa de degradação onde ocorrem as quebras da cadeia principal e a energia de ativação associada a esse processo pode indicar uma análise semiquantitativa da degradação térmica do polímero. Esse parâmetro foi obtido pelos métodos KAS, FWO, Lyon e Starink, a fim de comparação quanto à precisão de cada método. Com esses métodos, cada um com sua aproximação matemática, foi possível obter uma relação linear entre a taxa de aquecimento e o inverso da temperatura ($1/T$), sendo a energia de ativação retirada a partir da inclinação da reta correspondente. Os valores para a energia de ativação da degradação térmica para o PVA e seus compósitos, obtidos por diferentes métodos, são apresentados na Tabela 12, juntamente com o coeficiente de correlação (R^2) - indicado a linearidade do gráfico do qual foram retirados os dados para os cálculos. Para este fim, será considerada a primeira etapa de degradação de cada amostra, uma vez que, nessa etapa ocorre a principal perda de massa - próximo a 70% para os compósitos e quase 80% de perda para o PVA puro.

Para o PVA puro, na etapa de degradação onde ocorre a principal perda de massa, a energia de ativação alcança valores próximos a 30 kJ/mol. Esses valores são bem similares nos diferentes métodos isoconversionais utilizados e concordam com dados já encontrados na literatura para o PVA (GUIRGUIS; MOSELHEY, 2012). O comportamento desse parâmetro para o maior estágio de degradação do PVA e seus compósitos, é mostrado nas Figuras 38, 39 e 40. Para tais cálculos foram utilizadas taxas de conversão entre 0,3 e 0,7, levando em consideração que a taxa máxima de degradação ocorre em torno de 0,5. Segundo Van Krevelen et al. (1951), a maior parte das reações mensuráveis ocorrem em torno de 10% de T_{max} , ou seja,

em torno da temperatura de máxima taxa de degradação de cada material, que acontece para taxa de conversão $x = 0,5$.

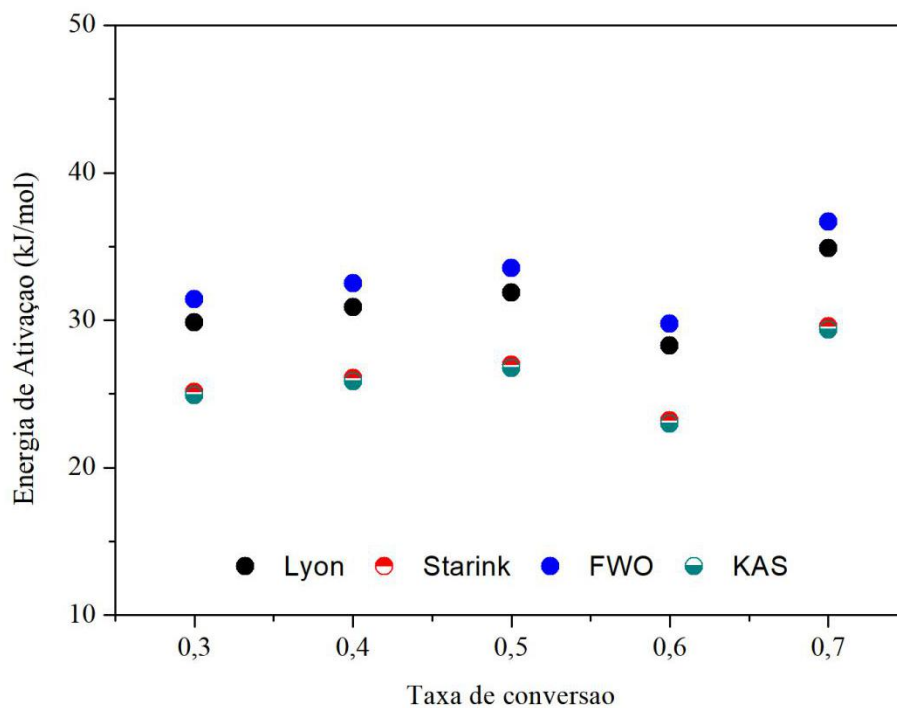
Tabela 12 – Energia de Ativação para principal etapa de decomposição do PVA e seus compósitos, encontrados por diferentes métodos com seus respectivos coeficientes de correlação (R^2)

Sistemas	Energia de Ativação (kJ/mol)							
PVA/RGO	Lyon	R ²	Starink	R ²	FWO	R ²	KAS	R ²
PVA	31,2 ± 2,5	0,998	26,2 ± 2,4	0,997	32,8 ± 2,6	0,998	25,9 ± 2,3	0,997
PVA/Phe-RGO	32,8 ± 2,3	0,996	27,9 ± 2,5	0,993	34,5 ± 2,4	0,996	27,7 ± 2,5	0,993
PVA/His-RGO	34,7 ± 1,1	0,962	29,9 ± 1,3	0,952	36,5 ± 1,2	0,962	29,7 ± 1,4	0,951

Com base nos dados da Tabela 12, é possível observar que não há variações significativas na energia de ativação quando comparados os compósitos ao polímero puro. Confirmando o que foi verificado pela análise de TGA a partir das temperaturas de T_{onset} e $T_{\text{máx}}$. Contudo, ainda é possível observar pequenas variações no final de cada processo de degradação, ou seja, para maiores taxas de conversão (0,7 e 0,9) – que pode indicar presença de subetapas dentro de uma única etapa de degradação térmica; isto pode ser confirmado quando observada a 1ª derivada de cada termograma (Figura 37). Para taxas de conversão mais altas, tem-se, nesses compósitos, valores mais irregulares para a energia de ativação, principalmente na passagem da primeira para segunda etapa de decomposição. Observando a DTG, nota-se que estão ocorrendo pequenos processos de degradação dentro de cada etapa, podendo indicar processos de cisões das cadeias poliméricas juntamente com a decomposição térmica da carga de grafeno que possui modificações em sua superfície.

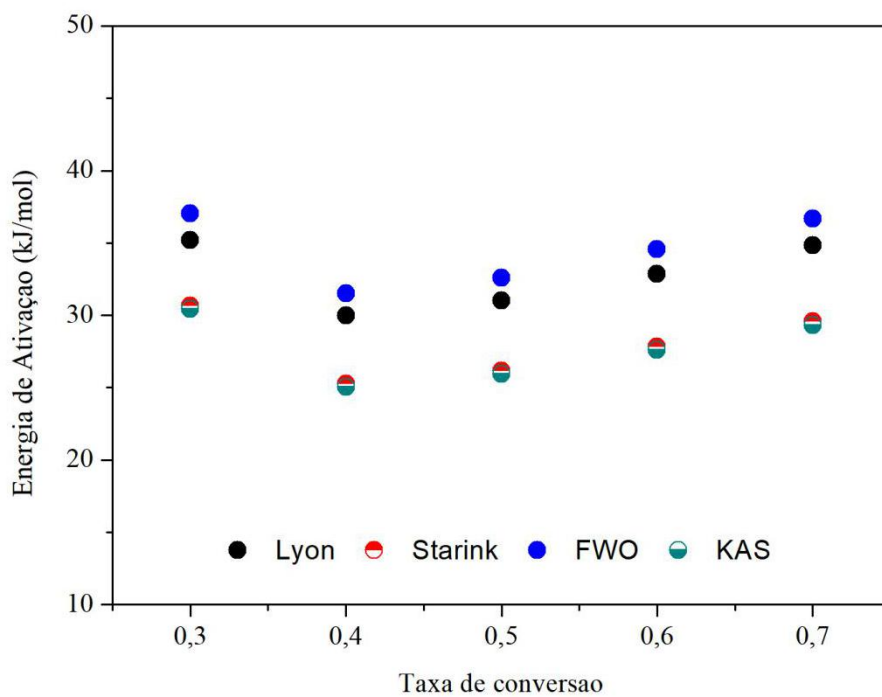
Os diferentes métodos utilizados confirmam, e convergem entre si, com os valores encontrados para o parâmetro cinético de energia de ativação térmica dos materiais; indicando a estabilidade térmica do material compósito, com as diferentes modificações e com baixas concentrações de carga carbonácea de grande importância para obtenção dos materiais semicondutores, objeto de estudo deste trabalho.

Figura 38 – Energia de ativação para o primeiro estágio de degradação do PVA



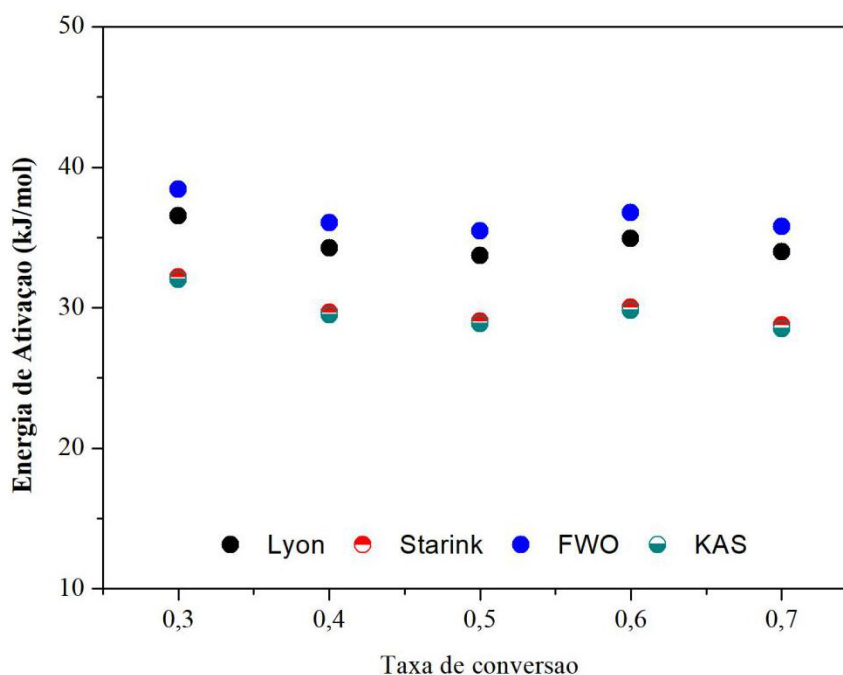
Fonte: A Autora (2019)

Figura 39 – Energia de ativação para o primeiro estágio de degradação do PVA/Phe-RGO



Fonte: A Autora (2019)

Figura 40 – Energia de ativação para o primeiro estágio de degradação do PVA/His-RGO



Fonte: A Autora (2019)

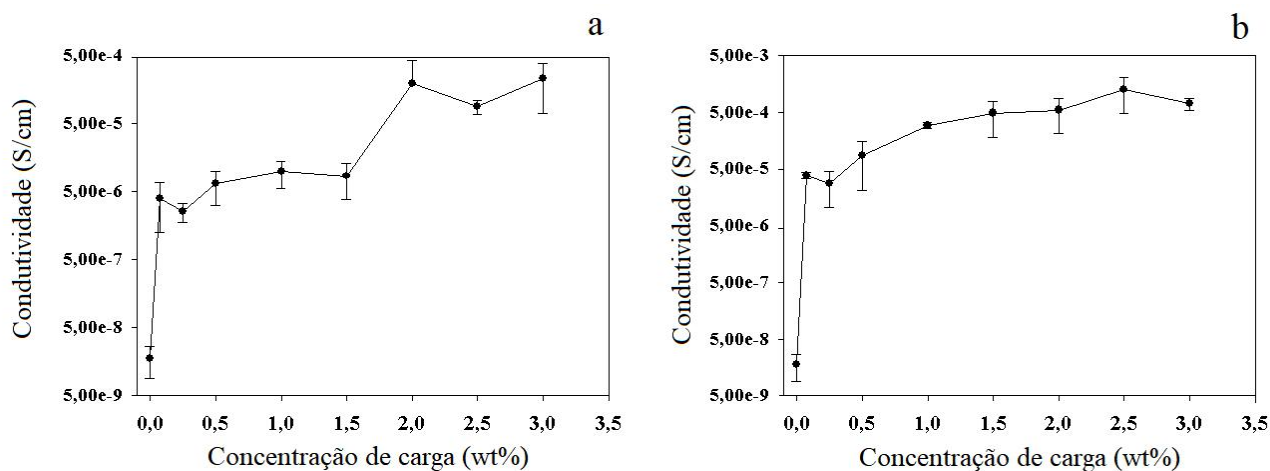
4.2.2 Condutividade Elétrica dos Filmes Compósitos

As medidas de resistência elétrica de todos os filmes preparados foram realizadas utilizando o eletrômetro e o cálculo da condutividade elétrica (σ) dos filmes foi feito a partir da equação 14. A condutividade em compósitos de matrizes poliméricas isolantes está relacionada às características condutoras das cargas, da boa dispersão dessas cargas e do caminho de condução formado pelas cargas na matriz.

Na Figura 41, observa-se a condutividade do PVA com e sem cargas de grafeno. O PVA puro, um material isolante, apresenta condutividade da ordem de 10^{-9} S/cm. Com a adição de 0,07 wt% de RGO (modificado com fenilalanina) nessa matriz, obtém-se um compósito que, de acordo com a literatura, pode ser considerado semicondutor, com condutividade de $8,01 \times 10^{-6}$ S/cm; o mesmo acontece ao acrescentar-se a mesma quantidade do RGO modificado com histidina – obtendo-se um filme com condutividade na ordem de 10^{-5} S/cm. Como esperado, essa condutividade elétrica aumenta efetivamente com o acréscimo da quantidade de carga inserida na matriz polimérica, chegando a um aumento de 5

ordens de magnitude para 3 wt% de carga, quando comparada ao PVA puro, uma vez que o aumento de cargas aumenta os caminhos de condução na matriz isolante.

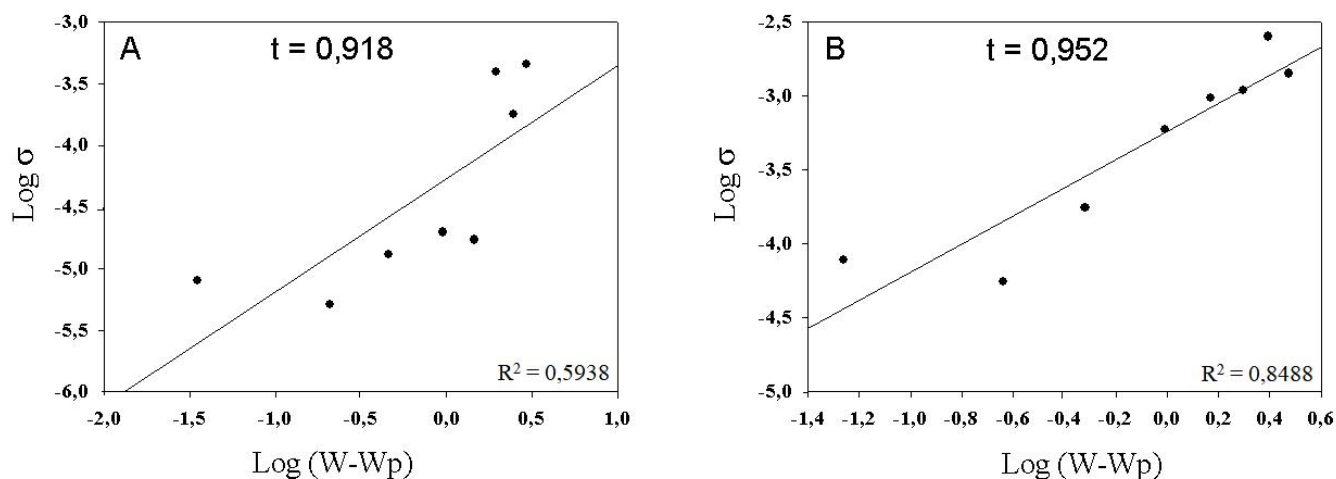
Figura 41 - Condutividade elétrica dos compósitos (a) PVA/Phe-RGO e (b) PVA/His-RGO em diferentes concentrações de carga



Fonte: A Autora (2019)

A partir da Equação 1, a variação da condutividade nos compósitos pode ser relacionada com a concentração das cargas condutoras na matriz. Segundo a teoria da percolação, o expoente crítico (t) representa o número médio de contatos por partícula no limiar de percolação. Ao se aplicar o logaritmo na Equação 1, é possível obter um gráfico do $\log \sigma$ versus o $\log(w - w_p)$, levando à possibilidade de determinar, experimentalmente, a concentração de cargas condutoras no limiar da percolação e o expoente crítico da mistura (Figura 42). Nesse gráfico 42a, nota-se um coeficiente de correlação (R^2) de $\sim 0,6$, que pode estar relacionado com o aparecimento de dois grupos de valores relacionados a dois momentos de estado de percolação - visto na Figura 41A que aparece a partir de 0,5% e após 2% de concentração de carga na matriz.

Figura 42 - Valores dos expoentes críticos dos compósitos PVA/RGO modificado com (A) Fenilalanina e (B) Histidina



Fonte: A Autora (2019)

Quando dispersos na matriz de PVA solúvel em água, as cargas de RGO funcionalizadas com fenilalanina ou com histidina transmitiram semicondutividade elétrica a filmes de PVA com um limiar de percolação muito baixo de 0,02 (% em peso), como pode ser visto no aumento acentuado de 3 a 4 ordens de magnitude em condutividade elétrica em PVA/RGO após apenas 0,5% de adição de carga. Os valores de t calculados, 0,918 e 0,952 para os aminoácidos fenilalanina e histidina, respectivamente, são menores que 1 contato por partícula condutora elétrica, enquanto os valores t universais esperados estão entre 1,65 e 2 (CHEN et al., 2003). Uma possível explicação pode ser a possibilidade de múltiplos mecanismos de condução elétrica, que inclui elétrons que passam através de ligações sp^2 conjugadas aromáticas e através de grupos de aminoácidos carregados eletricamente na superfície das folhas.

Esses materiais, com características semicondutoras, podem ser usados como embalagens para proteção antiestáticas ou proteção contra descargas eletrostáticas, como também para tintas antiestáticas. Uma vez que, os materiais obtidos, apresentam condutividade elétrica entre 10^{-6} e $10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$ se enquadram para essas finalidades, tanto pela característica semicondutora como pela utilização de uma matriz polimérica flexível, transparente e com diferentes aplicações de uso, como já mencionado anteriormente.

4.2.2.1 Influência da irradiação gama nos compósitos PVA/His-RGO

Considerando a aplicabilidade dos materiais contra IEM em ramos de atividades aeroespacial, por exemplo, torna-se importante a investigação de possíveis alterações na condutividade elétrica e efetividade de blindagem eletromagnética induzidas pela irradiação gama nos filmes compósitos. Uma vez que, em aplicações aeroespaciais, os equipamentos estão sujeitos às radiações de alta energia. Sendo assim, os filmes de PVA/His-RGO foram expostos à irradiação gama, em diferentes doses (3, 5, 15 e 30 kGy), o comportamento elétrico dos filmes foi estudado e os dados obtidos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Condutividade elétrica dos compósitos antes e após a irradiação gama

	Condutividade dos filmes PVA/His-RGO (S.cm ⁻¹)				
	0	0,5	10	15	30
Dose (kGy)					
0	4,2x10 ⁻⁹	4,3x10 ⁻⁶	2,8x10 ⁻⁵	3,5x10 ⁻⁵	3,1x10 ⁻⁶
3	1,6x10 ⁻⁶	1,2x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁴	3,8x10 ⁻⁴	2,7x10 ⁻⁴
5	5,9x10 ⁻⁶	1,7x10 ⁻⁵	9,0x10 ⁻⁴	2,2x10 ⁻⁴	3,9x10 ⁻⁴
15	6,1x10 ⁻⁶	2,2x10 ⁻⁵	1,7x10 ⁻³	2,0x10 ⁻⁴	3,6x10 ⁻⁴
30	6,0x10 ⁻⁶	1,9x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻³	2,2x10 ⁻⁴	3,9x10 ⁻⁴

É possível observar que os filmes semicondutores com 0,5% de aditivo (His-RGO) sofreram uma leve alteração na condutividade elétrica, sendo essa propriedade aumentada em cerca de uma ordem de grandeza para todos os compósitos irradiados. Para maiores concentrações de aditivo, a mudança é de duas ordens de grandeza para a condutividade dos filmes, ou seja, há uma melhoria na semicondutividade desses materiais após a irradiação. Segundo Prabha e Jayanna (2015), o aumento da condutividade em polímeros está relacionado com a presença de íons livres conectados à cadeia polimérica e com o aumento da dose de irradiação o processo de radiólise do polímero pode contribuir com a condução elétrica do material. Em 2014, Azmy e colaboradores apresentaram um estudo com filmes de PVA com cargas metálicas indicando que o aumento da dose de irradiação

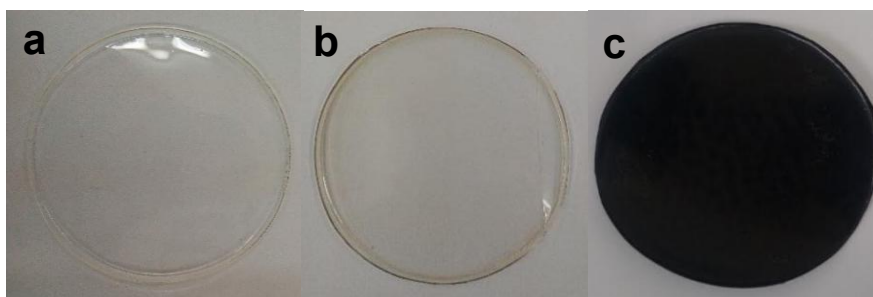
nesse material contribui para a melhoria da rugosidade na superfície dos filmes e aumento da condutividade elétrica.

Esse incremento na condutividade, com altas doses de irradiação gama, pode ser interessante para melhoria na efetividade de blindagem dos materiais, considerando que essa é uma propriedade que influencia nos mecanismos de blindagem. Com isso espera-se que, mesmo o material sendo exposto a diferentes doses de irradiação (dependendo de sua aplicabilidade) sua eficiência quanto à blindagem das IEM não seja prejudicada.

4.2.3 Eficiência de Blindagem

O PVA forma, inicialmente, filmes transparentes. Com a adição do aditivo, os filmes apresentam um leve amarelecimento para baixas concentrações (abaixo de 3%) e ficam bastante escurecidos com altas concentrações da carga – Figura 43. Os filmes com concentrações acima de 10% de carga foram testados quanto a eficiência de blindagem, pois, além da boa condutividade, esses materiais precisam associar espessura ideal e concentração de cargas condutoras para unir os mecanismos de blindagem citados anteriormente. Para realizar tais testes, foi utilizado o Analisador de rede RF ligado ao dispositivo de teste, onde as amostras foram fixadas - Figura 44.

Figura 43 - Filmes de (a) PVA, PVA/ RGO modificado com histidina com concentrações de (b) 0,5% e (c) 30%



Fonte: A Autora (2019)

Para filmes com cerca de 0,24 mm de espessura e 30% de carga carbonácea foi possível obter uma EB contra as interferências de aproximadamente 6,5 dB (Figura 45). A EB é calculada pela Equação 15 apresentada na metodologia, onde a referência é o filme de PVA sem aditivos e o material para blindagem é o PVA/His-RGO. O valor de EB encontrado para este filme com a espessura apresentada foi satisfatória se comparada a embalagem comercial Static Shield ESD4017, que indica EB de, aproximadamente, 10 dB com espessura de 0,07 mm. Na embalagem comercial, a blindagem é feita com uma camada de alumínio colocada entre duas camadas de material polimérico.

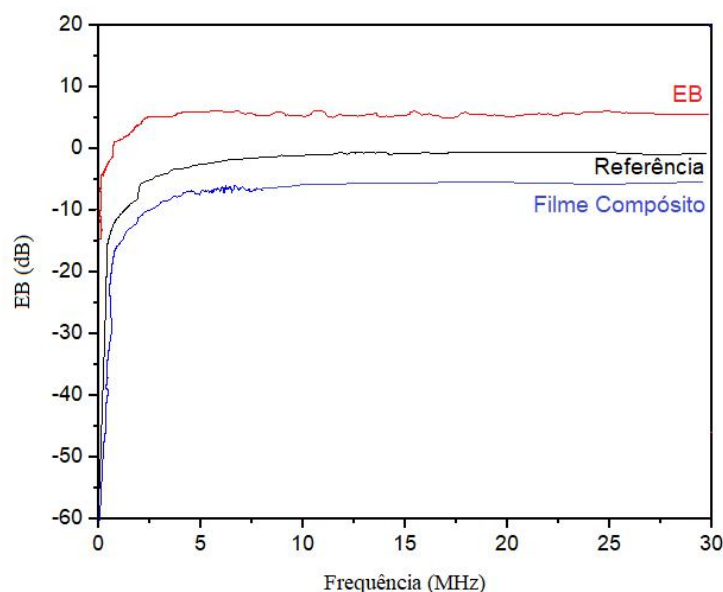
O material, fabricado a partir do grafite, apresentou um resultado preliminar que o coloca como potencial filme compósito para substituir materiais metálicos como ativo contra as IEM, uma vez que, para os filmes utilizados comercialmente, são necessárias diferentes camadas de filmes poliméricos com algum ativo metálico entre eles para agir contra as interferências. Nesse trabalho, propõe-se um material feito com apenas filme de compósito PVA/grafeno, fabricado de forma ambientalmente amigável, podendo ser mais explorado nesse campo de pesquisa e que, por problemas técnicos, não foi possível dar continuidade neste trabalho.

Figura 44 - Montagem do Equipamento para análise da EB dos filmes compósitos



Fonte: A Autora (2019)

Figura 45 - Eficiência de Blindagem (EB) do filme compósito (PVA/grafeno)



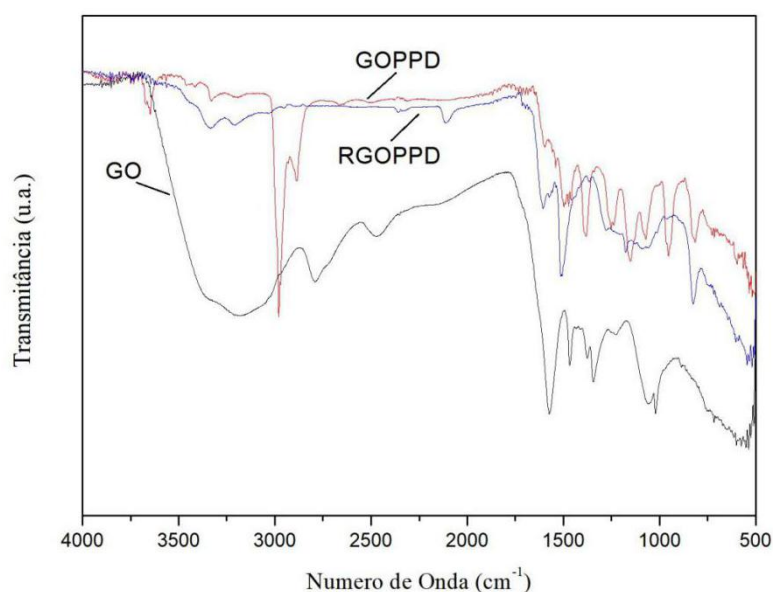
Fonte: A Autora (2019)

4.3 Obtenção dos compósitos de grafeno modificado covalentemente

4.3.1 Análise Espectroscópica

O processo de modificação do GO com PPD foi analisado por FTIR, como mostrado na Figura 46. É possível observar que no espectro do GO, como mencionado na seção 3.1.1, aparecem bandas características próximas a 3300, 2480 e 1716 cm^{-1} , que são atribuídas a ligações O-H, C-H e C=O, respectivamente; com a inserção do PPD o espectro apresenta pequenos deslocamentos nos picos característicos do GO e nota-se o aparecimento de picos em 2975 e 2880 cm^{-1} , que podem ser atribuídos à grupos C-H de alquilas. Também nota-se o aparecimento de picos em 1377, 1242 e 818 cm^{-1} , relacionados a deformações C-N da anilina, C-N de anéis quinóides e a ligações C-H de anéis aromáticos, respectivamente. Após a redução, percebe-se uma atenuação nos principais picos relacionados aos grupos funcionais advindos da oxidação; ainda tem-se a presença de um pico em 1644 cm^{-1} indicando presença de C=O de amidas e os picos já presentes no GOPPD, com pequenos deslocamentos. Esses espectros condizem com trabalhos similares na literatura, como o processo de modificação do GO com p-fenilenodiamina apresentado por Liu e colaboradores (2014).

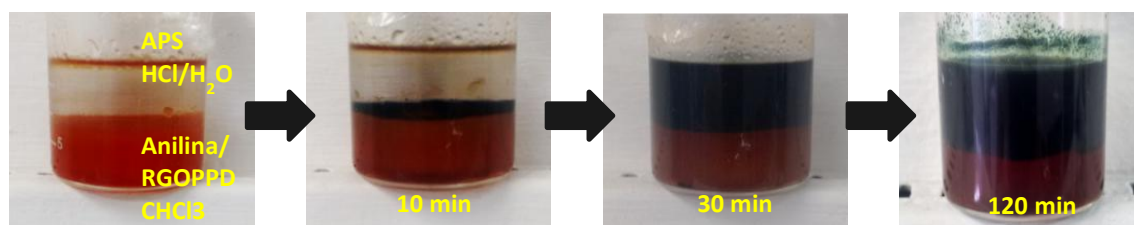
Figura 46 - Espectros FTIR do GO, GO modificado com PPD e RGOPPD (reduzido com hidrazina)



Fonte: A Autora (2019)

Como já mencionado, o RGOPPD foi utilizado para obtenção de um compósito com polianilina para ser utilizado como camada ativa no sensor de gás H_2 . O processo de polimerização interfacial do compósito PANI/RGOPPD foi realizado durante 2 h e cada etapa do processo foi acompanhada e registrada, onde percebe-se que à medida que o polímero se forma, a fase orgânica escurece até que todo monômero - juntamente com a carga - sofra a polimerização (Figura 47).

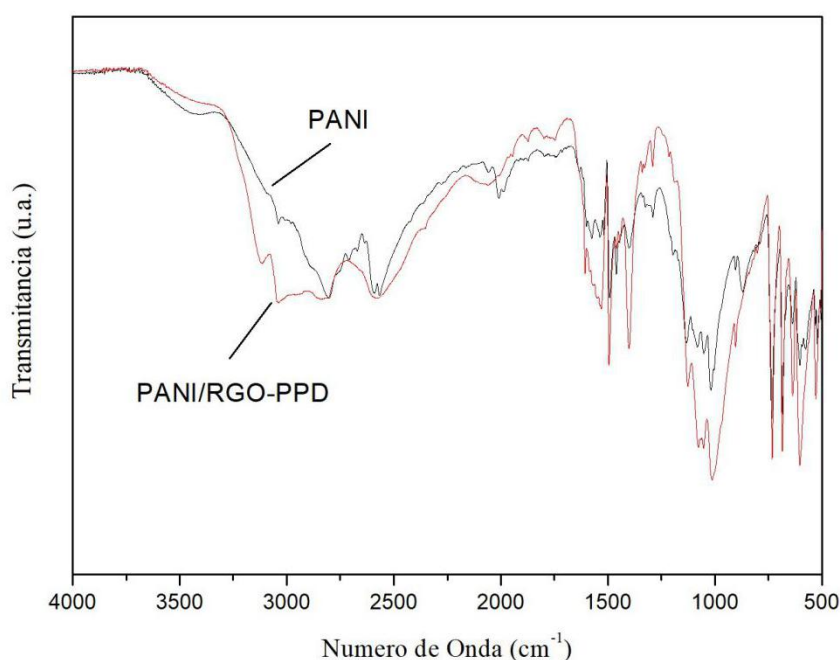
Figura 47 - Polimerização interfacial da anilina com RGOPPD



Fonte: A Autora (2019)

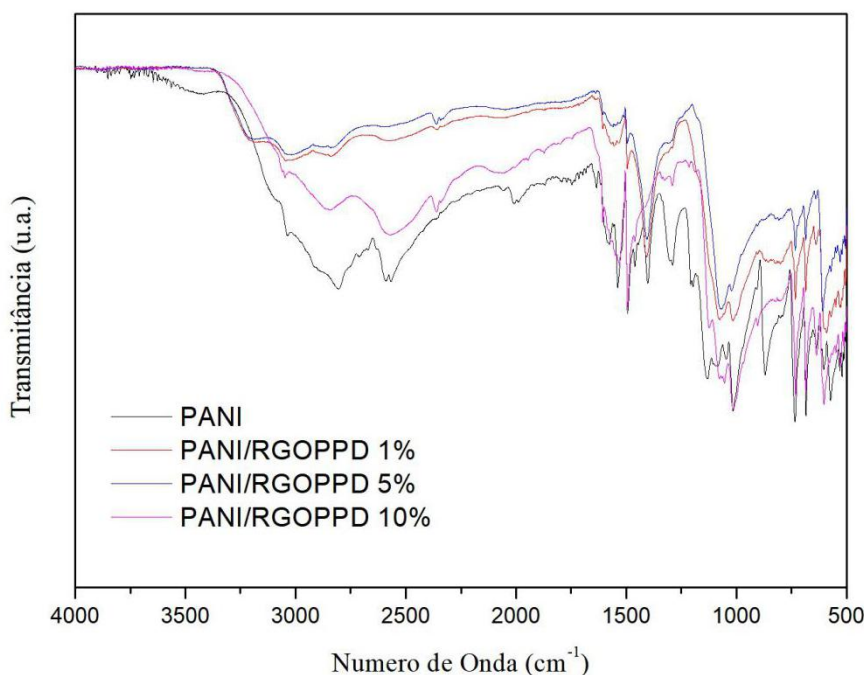
Após o processo de polimerização da anilina, a análise do espectro de FTIR (Figuras 48 e 49) revela que a PANI (sem adição da carga) apresenta picos em 2814 e 2578 cm^{-1} que também aparecem deslocados no espectro referente a PANI/RGOPPD. Essas bandas estão relacionadas a grupos funcionais C-H de alifáticos e C-H de alquilas, respectivamente. As bandas em 1570 e 1451 cm^{-1} são atribuídas às deformações dos anéis quinona e benzeno da PANI, assim como, em 1134 cm^{-1} , observa-se um pico referente a deformações C-N do anel quinóide. Esses grupos presentes na PANI e seu espectro característico estão de acordo com o reportado na literatura (ZHU et al., 2012). Com a adição do RGOPPD os picos apresentam maior intensidade, o que pode indicar maiores interações na interface das ligações citadas; além do aparecimento de picos em 630 e 520 cm^{-1} , que são atribuídos à presença de anéis aromáticos (YUAN et al., 2016). Com diferentes quantidades da carga RGOPPD na polianilina não é possível observar mudanças significativas dos espectros quando comparados à PANI pura, apenas leves mudanças na intensidade das interações. Com a maior quantidade de grafeno, nota-se maiores deslocamentos horizontais nas bandas do espectro indicando interações mais efetivas entre a carga e o polímero.

Figura 48 - Espectros FTIR da PANI e do composto PANI/RGOPPD



Fonte: A Autora (2019)

Figura 49 - Espectros FTIR da PANI e seus compósitos com RGOPPD



Fonte: A Autora (2019)

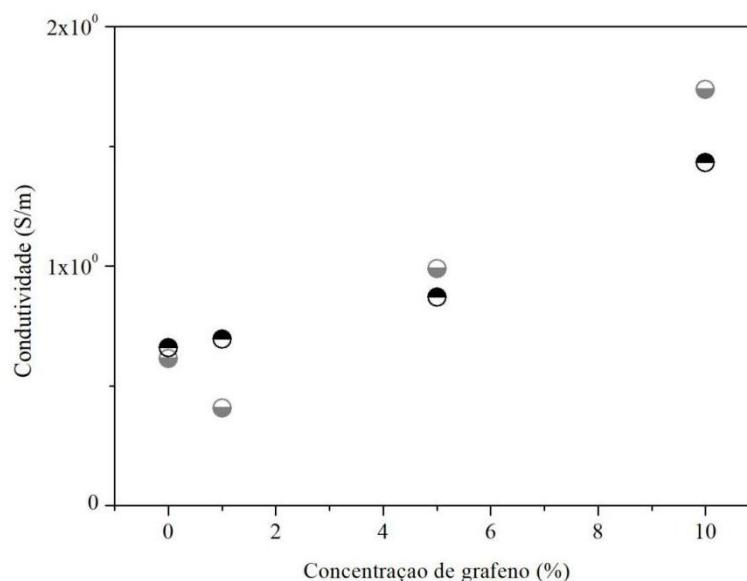
4.3.2 Condutividade Elétrica

O gráfico da Figura 50 apresenta os dados de condutividade superficial em função da quantidade de grafeno no compósito com a polianilina, considerando filmes de aproximadamente 300 μm . A PANI apresentou condutividade na faixa de $6,4 \times 10^{-1}$ S/m. Quando comparada aos compósitos, nota-se um aumento significativo na condutividade, principalmente com a adição de 5% e 10% de grafeno modificado covalentemente. Nesse sentido, o processo de polimerização *in situ* pode contribuir para melhorar a interação da interface grafeno-polianilina, fortalecendo as ligações π -conjugadas, formando regiões mais ordenadas no compósito e facilitando a deslocalização dos elétrons (WANG et al., 2015), contribuindo, assim, para uma efetiva melhoria da condutividade elétrica do material.

O processo de obtenção do compósito, que se forma na interface dos solventes, se mostrou adequado para a obtenção de um material semicondutor, onde a condutividade está diretamente relacionada com a quantidade de grafeno inserido. A interação entre as camadas de grafeno modificadas com fenilenodiamina com os

grupos da cadeia polimérica fortaleceram as ligações que permitem uma maior condução eletrônica, mostrando um material promissor em vários campos, a saber, optoeletrônica, atuadores, materiais contra IEM e sensores, como será discutido no subitem 4.3.4.

Figura 50 - Condutividade elétrica dos compósitos polianilina/grafeno

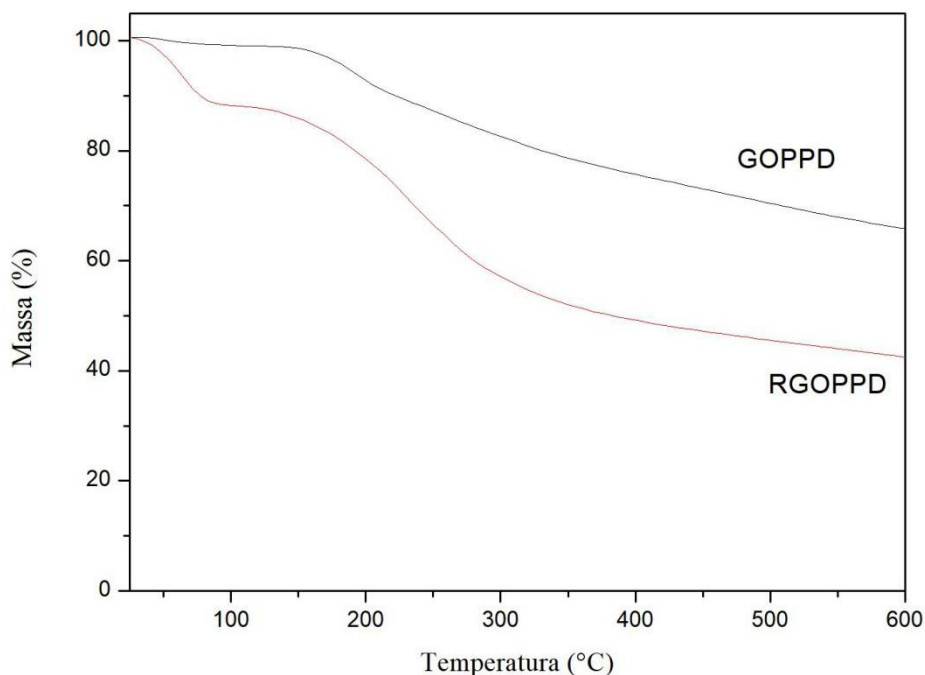


Fonte: A Autora (2019)

4.3.3 Análise Térmica

A Tabela 14 apresenta os parâmetros térmicos para o GO modificado com PPD, em que a análise termogravimétrica revela duas etapas de decomposição (Figura 51), iniciadas em, aproximadamente, 43°C e 167°C cada uma. Esses parâmetros são muito próximos do comportamento do óxido de grafeno já analisado anteriormente, entretanto, após a modificação com a fenilenodiamina, observa-se uma diminuição nas temperaturas iniciais de degradação e maior perda de massa, quando comparado ao GO; isso pode ser atribuído às perdas ou transformações de grupos oxigenados por reações com os grupos aminas, evidenciando a presença dos grupos de anilina enxertados na superfície do óxido, como reportado por Liu e colaboradores (2014).

Figura 51 - Termograma do GO e GOPPD



Fonte: A Autora (2019)

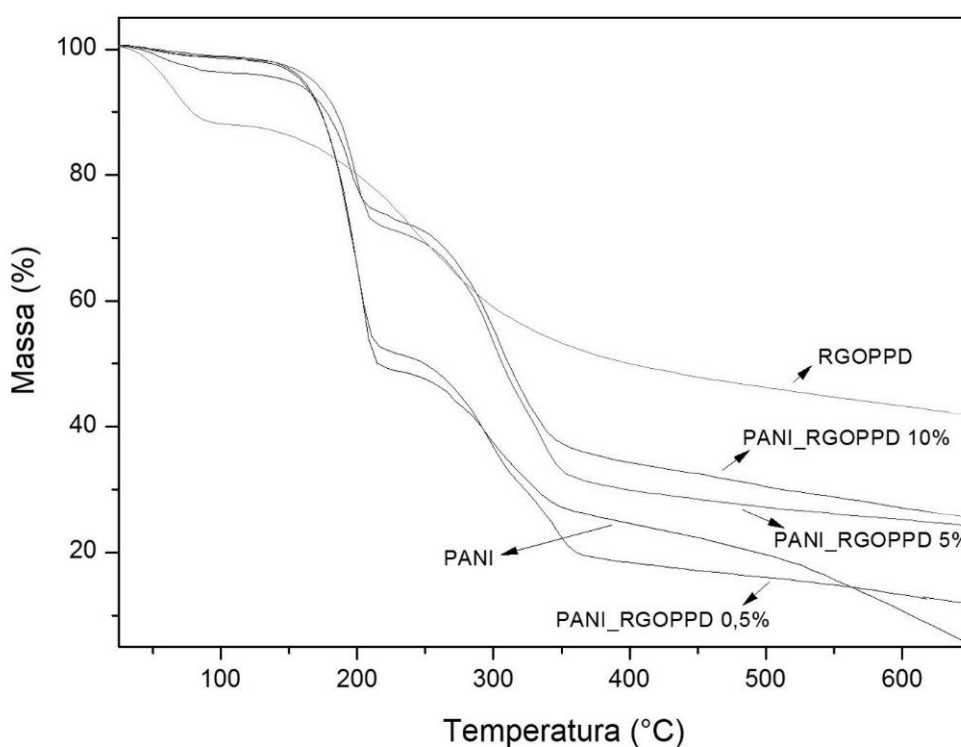
Tabela 14 – Parâmetros térmicos dos sistemas GOPPD e RGOPPD

Sistema	1ª Etapa de decomposição			2ª Etapa de decomposição		
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)
GOPPD	41,7 ± 1,7	51,7 ± 9,5	1,31 ± 0,1	165,6 ± 1,8	181,5 ± 12,2	8,3 ± 2,4
RGOPPD	44,2 ± 0,2	65,8 ± 2,1	11,7 ± 0,1	180,0 ± 1,5	246,0 ± 9,3	37,7 ± 1,2

A PANI apresentou duas etapas de degradação térmica, sendo consistente com o que é apresentado em alguns trabalhos (YUAN et al., 2016; ZHU et al., 2012). O termograma apresenta a primeira etapa ocorrendo próximo a 170°C e está relacionada a perda de água e do dopante HCl; a segunda etapa, acima de 300°C, indica a decomposição da cadeia principal do polímero e dos compósitos. Ao analisar o comportamento térmico da polianilina pura e com a inserção da carga (Figura 52), percebe-se que as etapas de decomposição ocorrem em temperaturas muito próximas indicando que não há alteração da estabilidade térmica da PANI,

com quantidades diferentes de concentração do grafeno modificado. Com quantidades maiores de carga (1, 5 e 10%) nota-se um aumento no resíduo à medida que se acrescenta a carga na polianilina, indicando a presença do grafeno reduzido que não se decompõe completamente até $\sim 650^{\circ}\text{C}$. Os parâmetros térmicos obtidos são mostrados na Tabela 15.

Figura 52 - Termograma da polianilina e polianilina com diferentes concentrações de RGOPPD



Fonte: A Autora (2019)

Tabela 15 – Parâmetros térmicos dos sistemas Pani e Pani-RGOPPD

Sistema	1ª Etapa de decomposição			2ª Etapa de decomposição		
	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)	Tonset (°C)	Tmáx (°C)	Δm (%)
PANI	176,5 ± 2,9	202,8 ± 5,5	48,4 ± 0,9	262,6 ± 0,2	268,1 ± 1,3	21,8 ± 0,6
PANI/RGOPPD 0,5%	173,1 ± 0,7	202,7 ± 6,8	46,2 ± 0,3	291,0 ± 6,8	349,5 ± 6,1	21,2 ± 1,1
PANI/RGOPPD 1%	174,0 ± 0,1	206,4 ± 7,1	43,1 ± 0,6	235,0 ± 18,2	247,9 ± 19,0	27,0 ± 2,1
PANI/RGOPPD 5%	178,3 ± 1,0	200,7 ± 5,5	26,5 ± 0,8	273,4 ± 0,6	318,1 ± 24,3	39,0 ± 0,8
PANI/RGOPPD 10%	173,3 ± 1,7	197,5 ± 6,5	22,3 ± 0,3	282,0 ± 15,4	318,3 ± 21,2	36,7 ± 0,2

4.3.4 Testes de sensibilidade ao H₂

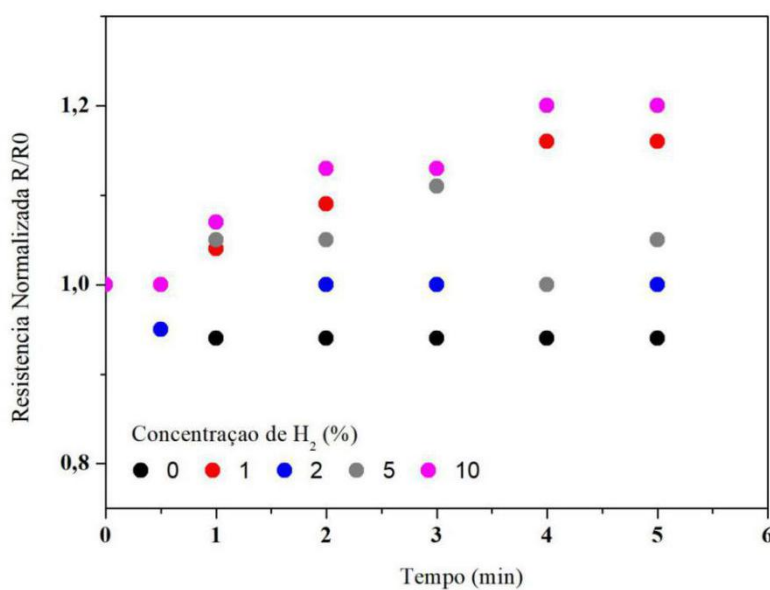
Tendo em vista o crescente uso do gás hidrogênio para diversas aplicações industriais, em especial em células a combustíveis que podem ser usadas em veículos, visando produzir uma energia limpa e sem resíduos tóxicos, por exemplo, torna-se necessário também um monitoramento mais detalhado do gás a ser utilizado; logo, é fundamental o uso de sensores que detectam um mínimo de vazamento desse gás nos sistemas eletrônicos visando melhor funcionamento de cada sistema. Pensando nisso, o material produzido a base de polianilina/grafeno foi testado como possível material ativo em sensores de gás hidrogênio.

O material sensor – PANI e PANI/RGOPPD5% – foi colocado na presença do gás H₂, em uma mistura de Ar sintético + H₂ em várias proporções, com ar sintético contendo 21% de O₂. A variação da resistência, com o passar do tempo, e com o aumento da quantidade de H₂ na mistura de gases, foi medida e é apresentada nos gráficos das Figuras 53 e 54. Nesses gráficos são apresentados os valores normalizados da resistência, isto é, R/R₀; onde R é o valor da resistência durante a exposição ao gás e R₀ é resistência inicial apenas em ar sintético. Os testes de resistência elétrica mostraram que a presença do grafeno com anéis de anilina ligados à cadeia da PANI, possibilitaram o aumento dos caminhos de condução, melhorando a condutividade do polímero e, mesmo com altas quantidades de grafeno, não houve alteração na estabilidade térmica da polianilina. Nesse sentido, o

compósito foi testado quanto à sensibilidade ao gás hidrogênio como um possível detector desse gás, que pudesse melhorar os mecanismos de detecção já presentes na polianilina.

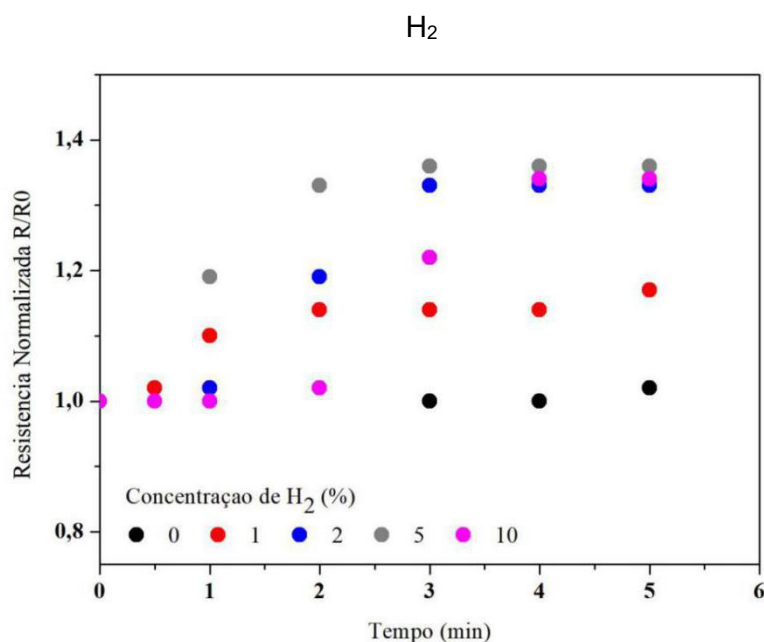
Ao observar a Figura 53, é possível notar um crescente aumento da resistência elétrica da PANI à medida que a concentração de gás H_2 aumenta, com uma variação de quase 40% na resistência elétrica a partir de 2% desse gás na mistura. Adicionalmente, essa resposta à presença do gás é notada após o primeiro minuto de exposição a partir da concentração de 1% de H_2 ; observa-se ainda que a resposta se estabiliza após 2 minutos do material na presença do gás. Para o compósito (Figura 54) o comportamento é similar ao da polianilina pura, mostrando uma variação na resistência de quase 20% a partir de 1% de H_2 ; a resposta também pode ser detectada a partir do primeiro minuto de exposição, porém percebe-se que o material continua intensificando a sensibilidade, ou seja, a resistência continua a variar com o passar do tempo e não estabiliza como ocorre com a PANI. Isso pode ser atribuído à presença de cargas no polímero que interferem nos processos de condução permitindo a dopagem e desdopagem da PANI, levando à diminuição e aumento de resistência que seria o indicativo de sensibilidade do material.

Figura 53 – Resposta elétrica da PANI às diferentes concentrações de gás H_2



Fonte: A Autora (2019)

Figura 54 – Resposta elétrica da PANI/RGOPPD (5%) às diferentes concentrações de gás

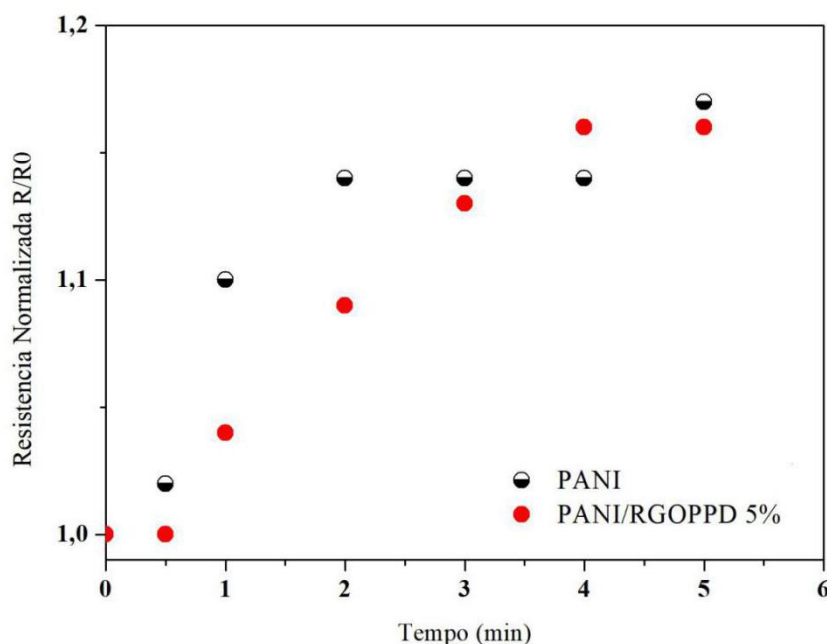


Fonte: A Autora (2019)

O relatório técnico ISO/TR 15916 (2004) apresenta dados técnicos sobre combustão de hidrogênio em misturas de gases, onde o limite de inflamabilidade é a partir de 4% de H_2 , em volume da mistura. Com base nesses dados, neste trabalho buscou-se um material que pudesse ser usado para detecção de vazamento do gás, por exemplo, em concentrações abaixo de 4%; tendo em vista que na literatura já foi reportado trabalho com sensores a base de polianilina com sensibilidade a concentração de 1% de hidrogênio em ar sintético (AL-MASHAT, 2010). A Figura 55 apresenta a comparação do comportamento de cada material sensor com essa concentração de 1% de H_2 e verifica-se que, as amostras se comportam de maneira muito similar. Para verificar a propriedade sensora de cada material, foi calculada a sensibilidade (S) através da relação apresentada na Equação 16.

$$S = \left| \frac{R - R_0}{R_0} \right| \times 100\% \quad (16)$$

Figura 55 – Resposta elétrica dos materiais sensores em concentração de 1% de H_2 na mistura com ar sintético



Fonte: A Autora (2019)

Como visto no gráfico da Figura 55, os comportamentos dos dois materiais escolhidos são bem similares para uma concentração de 1% de H_2 na mistura com gás sintético e encontrou-se valores de sensibilidade de 13,81% para a polianilina e 11,56% para o compósito PANI/RGOPPD. Apesar de se obter valores de sensibilidade dentro do esperado, para a polianilina, ao contrário do que se esperava, a carga de grafeno, modificada covalentemente, não trouxe efetiva melhoria no processo de sensibilidade desse polímero, para concentrações do gás dentro do limite aceitável para a presença do H_2 no ambiente. O compósito preparado se mostrou estável termicamente e com boas respostas como material semicondutor, que, no campo da eletrônica, pode contribuir efetivamente nos processos de condutividade do polímero intrinsecamente condutor, a polianilina. Por outro lado, o material se mostra sensível ao gás H_2 , mesmo em baixas concentrações, apresentando respostas rápidas à presença do gás, porém, não tem uma sensibilidade melhorada quando comparado à PANI pura, indicando que a modificação covalente com a fenilenodiamina, pode contribuir com outras propriedades na preparação do compósito PANI/grafeno, mas não tem papel efetivo na detecção do gás hidrogênio.

5 CONCLUSÃO

A síntese e aplicação de cargas carbonáceas condutoras foram apresentada nesse trabalho com o intuito de utilizar cargas, produzidas a partir do grafite, como aditivos em compósitos poliméricos, tanto com matrizes isolantes, a saber o PVA, como em matrizes de polímeros conjugados, a PANI. Sendo assim, buscou-se a produção de compósitos poliméricos a base de grafeno que podem ter aplicabilidade em diferentes campos.

A síntese do óxido do grafeno (GO), por métodos já estabelecidos na literatura, possibilitou a produção desse material de forma simples e eficaz. Do mesmo modo, a modificação superficial do GO, com diferentes grupos, possibilitou sua inserção em matrizes específicas, tendo em vista a finalidade de cada etapa. Por um lado, a funcionalização com aminoácidos distintos tornou possível o uso de água como solvente e a inserção da carga em uma matriz polimérica solúvel no mesmo solvente e biodegradável. Adicionalmente, o uso da L-cisteína, como excelente agente redutor, demonstra a possibilidade de se obter uma carga preparada de maneira ambientalmente amigável recuperando as características condutoras do material carbonáceo. As análises com FTIR foram fundamentais para verificação de todas as etapas de modificação e redução, sendo ratificada pela utilização do método de quantificação por UV-Vis, permitindo uma análise qualitativa e quantitativa de todo processo.

A dispersão bem-sucedida dessas cargas em matriz polar, biodegradável e muito utilizada em vários campos da indústria, mostrou um caminho de diferentes aplicabilidades no campo da eletrônica, fazendo uso do compósito PVA/grafeno. Uma vez que, foi possível se obter compósitos semicondutores, com baixo limiar de percolação e boa estabilidade térmica que podem ser utilizados como embalagens antiestáticas, substituindo materiais metálicos nessa configuração, além de tintas com proteção antiestática. Fazendo uso do mesmo aditivo, porém em maior quantidade, e aumentando a espessura dos filmes, esse material tem se mostrado promissor no campo dos materiais com eficiência contra as interferências eletromagnéticas. O estudo inicial dessa aplicabilidade foi mostrado neste trabalho, que pode ser explorado mudando configurações de alguns parâmetros importantes para o efeito de blindagem, a saber, espessura e concentração de aditivo, mas partindo dos materiais já preparados e caracterizados.

Adicionalmente, buscou-se explorar a utilização da mesma carga, o óxido de grafeno, em matrizes poliméricas intrinsecamente condutoras, mudando o tipo de funcionalização. A inserção de anéis de anilina nas folhas do grafeno foi verificada com as análises espectroscópicas e facilitou a interação da carga com a polianilina. Devido às características reportadas anteriormente, a PANI foi escolhida para ser analisada quanto a sua sensibilidade à detecção do gás hidrogênio. Pelos dados obtidos, esse polímero mostrou sensibilidade de, aproximadamente, 13% à baixa concentração de H_2 (1%) na mistura com ar sintético, demonstrando sua eficácia como material sensor, como já reportado na literatura. Neste trabalho foi sugerido a inserção de cargas de grafeno modificadas com fenilenodiamina facilitando as ligações com a anilina durante o processo de polimerização. Esse processo foi evidenciado através das análises com FTIR e a estabilidade térmica não foi alterada mesmo em altas concentrações de grafeno na polianilina. Foi possível verificar que a preparação do compósito melhorou os caminhos de condução elétrica da PANI, entretanto para a detecção de gás, as cargas não contribuíram efetivamente para a melhoria da sensibilidade do material sensor; isso pode ser atribuído ao tipo de modificação realizada que não permitiu uma contribuição efetiva das propriedades sensoras do grafeno junto às da PANI, podendo então, posteriormente, ser analisada a possibilidade de outras cargas de grafeno, modificadas com outros grupos, que facilitem o processo de dopagem e desdopagem durante a exposição desse polímero ao gás H_2 .

Desta forma, os resultados obtidos - desde a preparação da carga, formação dos filmes compósitos e até às diferentes aplicações que foram sugeridas e testadas - foram de grande relevância para compreensão da possibilidade de produção de diferentes compostos a partir de um mesmo material, fazendo uso de diferentes estratégias de modificações, além de trazer uma alternativa para novos materiais no campo da eletroeletrônica, como foi o caso do compósito de PVA com óxidos de grafeno, que possui características de grande relevância para materiais antiestáticos e contra descargas eletrostáticas.

6 PERSPECTIVAS

Considerando os resultados obtidos, tanto no processo de fabricação e caracterização dos materiais quanto em suas aplicabilidades, a seguir, algumas perspectivas são abordadas para melhoria e consolidação dos materiais estudados neste trabalho.

- Realizar testes com o mesmo aditivo (GO modificado com fenilalanina e histidina) em outras matrizes poliméricas, buscando novos compósitos semicondutores.
- Consolidar a aplicação do compósito PVA/grafeno para materiais contra interferência eletromagnética, através de novos testes de EB e preparação de materiais compostos por duas camadas do filme e/ou deposição do compósito em bases flexíveis e biodegradáveis. Visando o aumento da espessura e manter a flexibilidade do material, melhorando as respostas de efetividade de blindagem.
- Dar continuidade nos estudos da influência da irradiação gama nos compósitos e possíveis alterações na efetividade de blindagem de cada material. Além de verificar o comportamento térmico desses materiais irradiados, fazendo um estudo dos parâmetros cinéticos envolvidos, a saber, energia de ativação e modelos cinéticos das reações.
- Fazer um estudo da estabilidade mecânica dos compósitos obtidos, com diferentes concentrações de carga.
- Realizar novos testes com o compósito PANI/grafeno no sentido de estudar a sensibilidade cruzada, ou seja, a eficiência de detecção de hidrogênio na presença de outros gases.
- Utilizar outros aditivos modificados para a preparação de compósito com a polianilina a fim de, além de melhorar mecanismos de condutividade elétrica, permitir uma melhor eficiência na detecção do gás hidrogênio.

REFERÊNCIAS

ABDULLA, S.; MATHEW, T.L.; PULLITHADATHIL, B. Highly sensitive, room temperature gas sensor based on polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI/MWCNTs) nanocomposite for trace-level ammonia detection. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, 31, 1523-1534, 2015.

ABLIZ, D.; DUAN, Y.G.; STEUERNAGEL, L.; ZIEGMANN, G. Curing methods for advanced polymer composites--a review. **Polymers and Polymer Composites**, 21: 341, 2013.

ABOULKAS, A.; EL HARFI, K.; EL BOUADILI, A. Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms. **Energy Conversion and Management**, 51, 1363–1369, 2010

AHMADA, H.; FANA, M.; HUI, D. Graphene oxide incorporated functional materials: A review. **Composites, B: Engineering**, 145, 270-280, 2018.

AIROUDJ, A.; DEBARNOT, D.; BÊCHE, B.; PONCIN-EPAILLARD, F. A new evanescent wave ammonia sensor based on polyaniline composite. **Talanta**, 76(2): 314-319, 2008.

AKAHIRA T.; SUNOSE T. Trans joint convention of Four Electrical. **Sci Technol**, vol. 16, 22–31, 1971.

AL-SALEH, M. H.; SUNDARARAJ U. Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites. **Carbon**, 47(7): 1738-1746, 2009.

ALI, U.; JUHANNI K.; BUANG, N.A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, 55(4): 678-705, 2015.

ALPER, J.; NELSON, G. Polymeric Materials - Chemistry for the future, 1989.

ARAUJO, P.L.B. **Compósitos nanoestruturados de polianilina com poli(metacrilato de metila) e poli(hidroxibutirato): preparação, propriedades e efeitos radiolíticos**. Tese (Doutorado em tecnologias energeticas e nucleares), UFPE, Pernambuco, 2007.

ASLAM, M.; KALYAR, M.A.; RAZA, Z.A. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites. **Polymer engineering and science**, 2018.

AZMY, N.; ABDULLAH, H.; NAIM, N.; HAMID, A.; SHAARI, S.; MOKHTAR, W. Gamma irradiation effect on the structural, morphology and electrical properties of ZnO–CuO doped PVA nanocomposite thin films for Escherichia coli sensor. **Radiation Physics and Chemistry**, 103, 108-113, 2014.

BAI, H.; LI, C.; SHI, G. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. **Advanced Materials**, 23(9): 1089-1115, 2011.

BAI, H.; SHI, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. **Sensors**, 7(3): 267-307, 2007.

BAKER, M.I.; WALSH, S.P.; SCHWARTZ, Z.; BOYAN, B.D. A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. **J Biomed Mater Res**, 100B, 1451–1457, 2012

BANERJEE, P.; MANDAL, B.M. Conducting polyaniline nanoparticle blends with extremely low percolation thresholds, **Macromolecules**, v.28, 3940-3943, 1995.

BLYTHE, A. R. Electrical properties of polymers. New York: Cambridge University Press, p.122-129, 1979.

CALLISTER, W. D. Fundamentals Of Materials Science And Engineering: An Introduction Approach, Wiley, 2012.

CANUTO, S.; CASTRO, J.A.; PAIXÃO, F. Electronic structure of atoms, molecules and solids: II Brazilian School on Electronic Structure, World Scientific, 1990.

CHANG, J.H. Comparative Analysis of Properties of PVA Composites with Various Nanofillers: Pristine Clay, Organoclay, and Functionalized Graphene. **Nanomaterials**, 9, 323, 2019.

CHEN, D.; LI, L.; GUO, L. An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via amino acid. **Nanotechnology**, 22, 2011.

CHEN, G.; WENG, W.; WU, D.; WU, C. PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties, **European Polymer Journal**, v.39, p.2329-2335, 2003.

CHO, S.; LEE, J.S.; JUN, J.; KIM, S.G.; JANG, J. Fabrication of water-dispersible and highly conductive PSS-doped PANI/graphene nanocomposites using a high-molecular weight PSS dopant and their application in H₂S detection. **Nanoscale**, 6, 15181, 2014.

CICHOSZ, S.; MASEK, A.; ZABORSKI, M. Polymer-based sensors: A review. **Polymer Testing**, 342-348, 2018.

CREIGHTON, J.R.; HO, P. Introduction to chemical vapor deposition (CVD). 2001.

DE MIRANDA, L.F.; MUNHOZ JR, A.H.; MASSON, T.J.; ANDRADE E SILVA, L.G.; FRIEHE, K. Characterization of Antistatic Packaging Based on PET/rGO. **The Minerals, Metals & Materials Society**, 2019.

DOMINGUES, S. H. Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno. Curitiba: UFPR, 2013.

DOYLE, C. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J Appl Polym Sci*, 5, 285–92, 1961.

EFROS, A., **Física y Geometria del Desorden**, Ed. MIR Moscou, n. 59, p.7-10, 170, 1987.

EHEMANN, R. C.; KRSTIĆ, P. S.; DADRAS, J.; KENT, P. R.; JAKOWSKI, J. Detection of hydrogen using graphene. **Nanoscale Res. Lett.**, 7, 1–14, 2012.

EL ACHABY, M. Graphene-Thermoplastic Polymer Nanocomposites: Fabrication and Study of the Structural, Thermal, Rheological and Mechanical Properties. **Mechanics of materials**, 2012.

FAEZ, R.; REIS, C.; SCANDIUCCI P.; KOSIMA, O. K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A. Polímeros Condutores. *Química Nova na Escola*, nº 11, 2000.

FAN, H.; HAN, S.; SONG, Z.; YU, J. Organic field-effect transistor gas sensor based on GO/PMMA hybrid dielectric for the enhancement of sensitivity and selectivity to ammonia. **Organic Electronics**, 67, 247-252, 2019.

FLYNN J.; WALL, L.A. Quick direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. **Polym Lett**, 4:323–8, 1966.

FU, X.; SONG, X.; ZHANG, Y. Facile preparation of graphene sheets from synthetic graphite. **Materials Letters**, 70: 181-184, 2012.

FUJIMORI, K.; GOPIRAMAN M.; KIM, H.; KIM, B.; KIM, I. Mechanical and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Poly(vinyl alcohol)/Graphene and Poly(vinyl alcohol)/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite Nanofiber Mats

and the Effect of Cu Top-Layer Coating. **J. of Nanoscience and Nanotechnology**, 1759-1764(6), 2013.

GENG, Y.; WANG, S.J.; KIM, J.K. Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets. **Journal of Colloid and Interface Science**, 336(2): 592-598, 2009.

GIRO, R. **Estudo da estrutura eletrônica de copolímeros de polianilina**. Dissertação. Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 2000.

GUIRGUIS, O.W.; MOSELHEY, M.T.H. Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. *Natural Science*, 1, 57-67, 2012.

HARRISON, W.A. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. Dover Publications, 1989.

HERRERA-ALONSO, M.; ABDALA, A.; MCALLISTER, M.; AKSAY, I.; PRUD'HOMME, R. Intercalation and Stitching of Graphite Oxide with Diaminoalkanes. **Langmuir**, 23, 10644-10649, 2007.

HONG, J.; LEE, S.; SEO, J.; PYO, S.; KIM, J.; LEE, T. A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid. **ACS Appl. Mater**, 7(6), 3554–3561, 2015.

HÜBERT, T.; BOON-BRETT, L.; BLACK, G.; BANACHA, B. Hydrogen sensors – A review." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 157(2): 329-352, 2011.

HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, 80(6): 1339-1339, 1958.

IBANEZ, J.G.; RINCÓN, M.E.; GUTIERREZ-GRANADOS, S.; CHAHMA, M.; JARAMILLO-QUINTERO, O.A.; FRONTANA-URIBE, B.A. Conducting Polymers in the Fields of Energy, Environmental Remediation, and Chemical–Chiral Sensors. **Chem. Rev.**, 9, 4731-4816, 2018.

IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, 354(6348):56–8, 1991.

IMAD, H. K.; ABU HASSAN, H.; ABDULLAH, Q.N. Hydrogen gas sensor based on nanocrystalline SnO₂ thin film grown on bare Si substrates. **Nano-Micro Lett.**, 7(2), 97–120, 2015.

INAL, S.; RIVNAY, J.; SUIU, A.; MALLIARAS, G.; MC CULLOCH, I. Conjugated Polymers in Bioelectronics. **Acc. Chem. Res.**, 16, 1368-1376, 2018.

IRANMANESH, F.; SHAFIEI B.M.; SAEED M.A. A review on mechanical properties of PVC in blend with CPE and UPS. **Advances in Environmental Biology**, 6, 1169-1171, 2012.

ISMAIL, Z.; ABDULLAH, A.H.; ZAINAL ABIDIN, A.S. Application of graphene from exfoliation in kitchen mixer allows mechanical reinforcement of PVA/graphene film. **Appl Nanoscience**, 7, 317, 2017.

JAFFE H.L.; ROSENBLUM F.M. Poly(Vinyl Alcohol) for Adhesives. **Handbook of Adhesives**. Springer, Boston, MA, 1990.

JAGATHEESAN, K.; RAMASAMY, A.; DAS, A.; BASU, A. Electromagnetic shielding behaviour of conductive filler composites and conductive fabrics - A review. **Indian Journal of Fibre & Textile Research** 39(3): 329-342, 2014.

JALALI, M.; DAUTERSTEDT, S.; MICHAUD, A.; WUTHRICHA, R. Electromagnetic shielding of polymer–matrix composites with metallic nanoparticles. **Composites Part B: Engineering** 42(6): 1420-1426, 2011.

KHAN, M.; PAL, S.; HOQUE, M.; ALAM, R.; YOUNUS, M.; KOBAYASHI, H. Simple Fabrication of PVA–ZnS Composite Films with Superior Photocatalytic Performance: Enhanced Luminescence Property, Morphology, and Thermal Stability. **ACS Omega**, 4 (4) , 6144-6153, 2014.

KIM, H.; ABDALA, A.A.; MACOSKO, C. Graphene/Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, 43, 6515–6530, 2010.

KIM, S.; KAVITHA, D. Identification of pyrolysis reaction model of linear low density polyethylene (LLDPE). **Chem Lett**, 35, 446–7, 2006.

KIM, S.; KIM, Y.; JANG, E. Identification of reaction model of pyrolysis reaction of HDPE. **Chem Lett**, 33, 1310–1, 2004.

KIM, S.; KIM, Y.; KIM, Y.M.; EOM, Y. 2005 Identification of pyrolysis reaction model of polypropylene. **Chem Lett**, 34, 1268-9.

KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **Reviews of Modern Physics** 45(4): 574-588, 1973.

KISSINGER, HE. Reaction kinetics in differential thermal analysis. **Anal Chem**; 29:1702–6, 1957.

KLEMPERER, C.J.; MAHARAJ, D. Composite electromagnetic interference shielding materials for aerospace applications. **Composite Structures** 91(4): 467-472, 2009.

KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N.H.; BOSE, S.; LEE, J.H. Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science** 35(11): 1350-1375, 2010.

KUMAR, S.; SINGH, R.; MAHAJAN, A.; BEDI, R.K.; SAXENA, V.; ASWAL, D.K. Optimized reduction of graphite oxide for highly exfoliated silver nanoparticles anchored graphene sheets for dye sensitized solar cell applications. **Electrochimica Acta**, 265, 131-139, 2018.

LAVECCHIA, T.; TAMBURRI, E.; ANGJELLARI, M.; SAVI, D.; TERRANOVA, M.L. A New Fabrication Route for PVA/Graphene Platelets Composites With Enhanced Functionalities. **AIP Conference Proceedings**, 1736, 2016.

LEE, Y.S.; SONG, K.D.; HUH, J.S.; CHUNG, W.Y.; LEE, D.D. Fabrication of clinical gas sensor using MEMS process. **Sensors and Actuators**, B 108, 292-297, 2005.

LIAO, G.; LI, Q.; XU, Z. The chemical modification of polyaniline with enhanced properties: A review. **Sensors and Actuators**, 1044–1064, 2018.

LIM, J.H.; PHIBOOLSIRICHIT, N.; MUBEEN, S.; DESHUSSES, M.A.; MULCHANDANI, A.; MYUNG, N.V. Electrical and gas sensing properties of polyaniline functionalized single-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology**, 21, 2010.

LIMA, P.H.; FONSECA, D.F.; BRAZ, C.J.; CUNHA, C.T. Polímeros Condutores com Propriedades Eletrocrômicas: Uma Revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 13, 1-17, 2018.

LIN, J.H.; LIN, Z.I.; PAN, Y.J.; HUANG, C.L.; CHEN, C.K.; LOU C.W. Polymer composites made of multi-walled carbon nanotubes and graphene nano-sheets: Effects of sandwich structures on their electromagnetic interference shielding effectiveness. **Composites**, Part B 89, 424 - 431, 2016.

LIU, M.; DUAN, Y.; WANG, Y.; ZHAO, Y. Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene/bismaleimide nanocomposites. **Materials & Design**, 53: 466-474, 2014.

LLOBET, E. Gas sensors using carbon nanomaterials: A review. **Sensors and Actuators**, B: Chemical 179: 32-45, 2013.

LOMAKIN, S.M.; SHAULOV, A.; KOVERZANOVA, E.V.; USACHEV, S.V.; SHILKINA, N.G.; BERLIN, AL. Kinetics of Polyvinyl Alcohol Thermal Degradation in the Compositions with Boron Polyoxide: Part 1. Kinetics of Thermal Degradation. **Russian Journal of Physical Chemistry**, B, Vol. 13, 374–382, 2019.

LYON, R.E. An integral method of nonisothermal kinetic analysis. **Thermochimica Acta**, 297, 117-124, 1997.

MA, Z., CHEN, P., CHENG, W., YAN, K., PAN, L., SHI, Y., YU, G. Highly Sensitive, Printable Nanostructured Conductive Polymer Wireless Sensor for Food Spoilage Detection. **Nano Lett.**, 7, 4570-4575, 2018.

MAHAN, B. H. M. Química: Um Curso Universitário, Rio de Janeiro, 1993.

MALLAKPOUR, S.; ABDOLMALEKI, A.; BORANDEH, S. Covalently functionalized graphene sheets with biocompatible natural amino acids. **Applied Surface Science**, 307, 533–542, 2014.

MATABOLA, K. P., VRIES, A.R., MOOLMAN, F.S., LUYT, A.S. Single polymer composites: a review. **Journal of Materials Science**, 44(23): 6213, 2009.

MARJANOVI, G.C. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. **Synthetic Metals**, 177, 1–47, 2013.

MATSUGUCHI, M.; OKAMOTO, A.; SAKAI, Y. Effect of humidity on NH₃ gas sensitivity of polyaniline blend films. **Sensors and Actuators**, B 94, 46-52, 2003.

MICHAEL, T.G.; BEÁTA, O. The geometry of percolation fronts in two-dimensional lattices with spatially varying densities. **New Journal of Physics**, 14(10): 103019, 2012.

MICHELI, D.; PASTORE, R.; APOLLO, C.; MORLES, R., LAURENZI, S., MARCHETTI, M. Nanostructured composite materials for electromagnetic interference shielding applications. **Acta Astronautica**, 69(9–10): 747-757, 2011.

MOHD RADZUAN, N.A., SULONG, A.B., SAHARI, J.A review of electrical conductivity models for conductive polymer composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2015.

MOON, P.; SPENCER, D.E. **Field Theory Handbook**. Including Coordinate Systems Differential Equations and their Solutions. VIII, 236 S, 1961.

NATTA, G.; PINO, P.; CORRADINI, P.; DANUSSO, F.; MANTICA, E.; MAZZANTI, G.; MORAGLIO, G. Crystalline High Polymers of α -olefins, **Journal of the Americal Chemical Society**, 77, 1708-1710, 1955.

NAGARE, A.B., HARALE, N.S., MALI, S.S. Chemiresistive ammonia gas sensor based on branched nanofibrous polyaniline thin films. **J. Mater. Sci.:** Mater Electron, 30, 11878, 2019.

NEZAKATI, T., SEIFALIAN, A., TAN, A., SEIFALIAN, A.M. Conductive Polymers: Opportunities and Challenges in Biomedical Applications. **Chem. Rev.**, 14, 6766-684, 2018.

NEWELL, J. Fundamentos da moderna engenharia e ciência dos materiais. LTC, 2010.

NINE, M.J.; COLE, M.A.; TRAN, D.N.H.; LOSIC, D. Graphene: a multipurpose material for protective coatings. **J. Mater. Chem. A**, 3, 12580, 2015.

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

NOVOSELOV, K. S.; CASTRO, E.V.; PERES, N.M.R.; MOROZOV, S.V.; SANTOS, J.M.B.; NILSSON, J.; GUINEA, F.; GEIM, A.K.; CASTRO NETO, A.H. Biased bilayer graphene semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. **Physical Review Letters**, 99, 2007.

OTHMER, D. F., MCKETTA, J. J. **Encyclopedia of chemical technology**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 4 , 304- 327, 1964.

Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *B Chem Soc Jpn*;38:1881–6, 1965.

PANG, H.; XU, L.; YAN, D.X.; LI, Z.M. Conductive polymer composites with segregated structures. **Progress in Polymer Science**, 39(11): 1908-1933, 2014.

PARAMESWARAN, V., NALLAMUTHU, N., DEVENDRAN, P., MANIKANDAN, A., NAGARAJAN, E. Assimilation of NH₄Br in Polyvinyl Alcohol/Poly(N-vinylpyrrolidone)

Polymer Blend-Based Electrolyte and Its Effect on Ionic Conductivity. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 17, 1–10, 2017.

PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer** 49(15): 3187-3204, 2008.

PEACE, M. H. K.; MITCHELL, G. R. Conductive elastomeric composites. **Journal of Physics: Conference Series** 183(1): 012011, 2009.

PEPPAS, N.A.; MERRILL, E.W. Differential scanning calorimetry of crystalline PVA hydrogels. **Journal of Applied Polymer Science**, 20, 1457-1465, 1976.

PONNAMMA, D.; GUO, Q., KRUPA, I.; AL-MAADEED, M.A.S.; THOMAS, V.K.T.; SADASIVUNI, K.K. Graphene and graphitic derivative filled polymer composites as potential sensors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17(6): 3954-3981, 2015.

POTTS, J. R., DREYER, D.R., BRELAWSKI, C.W., RUOFF, R.S. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, 52(1): 5-25, 2011.

PRABHA, K.; JAYANNA, H. Study the Frequency Dependence of Dielectric Properties of Gamma Irradiated PVA_(1-x)PS_x Polymer Blends. **Open Journal of Polymer Chemistry**, 5, 47-54, 2015.

RAVARI, F., NOORI, M., EHSANI, M. Thermal Stability and Degradation Kinetic Studies of PVA/RGO Using the Model-fitting and Isoconversional (model-free) Methods. **Fibers and Polymers**, Vol.20, No.3, 472-480, 2019.

ROWLEY-NEAL, S.J., RANDVIIRA, E.P., ABO DENA, A.S., BANKS, C.B. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms. **Applied Materials Today**, 10, 218-226, 2018.

RUDIN, A.; CHOI, P. Ciencia e engenharia de polimeros. 3 ed, Elsevier, 2015.

SADEK, A. Z., BAKER, C., POWELL, D., WLODARSKI, W., KANER, R., KALANTER-ZADEH, K. Polyaniline Nanofiber Based Surface Acoustic Wave Gas Sensors - Effect of Nanofiber Diameter on H₂ Response. **IEE Sensors Journal** 7, 2007.

SAKTHIVEL, M., WEPPNER, W. Development of a hydrogen sensor based on solid polymer electrolyte membranes. **Sensors and Actuators, B: Chemical** 113(2): 998-1004, 2006.

SARAVANAN, N., RAJASEKAR, R., MAHALAKSHMI, S., SATHISHKUMAR, T.P., SASIKUMAR, K.S.K. Graphene and modified graphene-based polymer nanocomposites – A review. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, 2014.

SCHEDIN, F., GEIM, A. K., MOROZOV, . V., HILL, E. W., BLAKE, P., KATSNELSON, M. I., NOVOSELOV, K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nat Mater** 6(9): 652-655, 2007.

SCHNIEPP, H. C., LI, J., MCALLISTER, M., SAI, H., HERRERA-ALONSO, M., ADAMSON, D., PRUD'HOMME, R., CAR, R., SERVILLO, D., AKSAY, I. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide **J. Phys. Chem.**, B 110: 8535, 2006.

SENGUPTA, R., BHATTACHARYA, M., BANDYOPADHYAY, S., BHOWMICK, A.K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, 36(5): 638-670, 2011.

SHEN, B., LI, Y., YI, D., ZHAI, W., WEI, X., ZHENG, W. Strong flexible polymer/graphene composite films with 3D saw-tooth folding for enhanced and tunable electromagnetic shielding. **Carbon**, 113, 55-62, 2017.

SHI, Y., PENG, L., DING, Y., ZHAO, Y., YU, G. Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage. **Chem. Soc. Rev.**, 44, 6684-6696, 2015.

SHIRAKAWA, H., LOUIS, E.J., MACDIARMID, A.G., CHIANG, C.K., HEEGER, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. **Chem. Soc.**, Chem. Commun, 578, 1977.

SILVA, R. S., CARDOZO, H.M., FERREIRA, J.Z., FERREIRA, C.A., MENEGUZZI, A. Filme autosuportado de polianilina desdopada para aplicações anticorrosivas Characterization of self-standing films of undoped polyanilina. **Polímeros**, Vol.22(3): pp.288-294, 2012.

SINGH, V., JOUNG, D., ZHAI, L., DAS, S., KHONDAKER, S., SEAL, S. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, 56(8): 1178-1271, 2011.

SINGH, D.P., HERRERA, C.E., SINGH, B., SINGH, S., SINGH, R.K., KUMAR, R. Graphene oxide: An efficient material and recent approach for biotechnological and biomedical applications. **Materials Science and Engineering**, 86, 173-197, 2018.

SKOTHEIM, T.A; REYNOLDS, J.R. Handbook of conducting Polymers. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization. TaylorFrancis, New York, 2007.

SRIVASTAVA, S., KUMAR, S., VIJAY, Y.K. Preparation and characterization of tantalum/polyaniline composite based chemiresistor type sensor for hydrogen gas sensing application. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37(4): 3825-3832, 2012.

STANKOVICH, S., DIKIN, D., DOMMETT, G., KOHLHAAS, K., ZIMNEY, E., STACH, E., PINER, R., NGUYEN, S., RUOFF, R. Graphene-based composite materials. **Nature**, 442(7100): 282-286, 2006.

STARINK, M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochimica Acta**, 404, 163–176, 2003.

STEVENS, M.P. Polymer chemistry: An introduction; Second edition Oxford University, 1998.

TANGUY, N.R., THOMPSON, M., YAN, N. A review on advances in application of polyaniline for ammonia detection. **Sensors and Actuators**, 257, 1044–1064, 2018.

THOMASSIN, J.-M., JEROME, C., PARDOEN, T., BAILLY, C., HUYNEN, I., DETREMBLEUR, C. Polymer/carbon based composites as electromagnetic interference (EMI) shielding materials. **Materials Science and Engineering**, 4(7): 211-232, 2013.

THONG, C. C., TEO, D. C. L., NG, C. K. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. **Construction and Building Materials**, 107: 172-180, 2016.

TIWARI, I., SINGH, K., SINGH, M. An insight review on the application of polymer-carbon nanotubes based composite material in sensor technology. **Russian Journal of General Chemistry**, 79(12): 2685-2694, 2009.

VAN KREVELEN, D. W., TE NIJENHUIS, K. Polymer Properties. Properties of Polymers (Fourth Edition). Amsterdam, Elsevier: 3-5, 2001.

VASQUEZ, H., ESPINOZA, L., LOZENO, K., FOLTZ, H., YANG, S. Simple Device for Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness Measurement. **Practical papers, articles and application notes**, 220: pp. 62-68, 2009.

VERNITSKAYA, T.; EFIMOV, O. Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications. **Russ. Chem. Rev.**, 66, 443, 1997.

VIEIRA, S. M. C., BEECHER, P., HANEEF, I., UDREA, F., MILNE W., NAMBOOTHIRY, M., CARROLL, D., PARK, J. MAENG, S. Use of nanocomposites to increase electrical “gain” in chemical sensors. **Applied Physics Letters**, 91(20): 203111, 2007.

WALLACE, G. G., TEASDALE, P. R., SPINKS, G. M., KANE-MAGUIRE, L. A. P. Conductive electroactive polymers - Intelligent polymer systems, 3th edition, 2009.

WANG, G., YANG, J., PARK, J., GOU, X., WANG, B., LIU, H., YAO, J. Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets. **J. Phys. Chem. C**, 112, 8192–8195, 2008.

WANG, T., XU, S., HE, G., LI, X., HU, N., YIN, G., HE, D., ZHANG, L. A Review on Graphene-Based Gas/Vapor Sensors with Unique Properties and Potential Applications. **Nano-Micro Letters**, 8(2): 95-119, 2016.

WANG, H., XIE, G., FANG, M., YING, Z., TONG, Y., ZENG, Y. Electrical and mechanical properties of antistatic PVC films containing multi-layer graphene. **Composites**, 79, 444-450, 2015.

WEN, B., CAO, M., LU, M., CAO, W., SHI, H., LIU, J., WANG, X., JIN, H., FANG, X., WANG, W., YUAN, J. Reduced Graphene Oxides: Light-Weight and High-Efficiency Electromagnetic Interference Shielding at Elevated Temperatures. **Advanced Materials**, 26(21): 3484-3489, 2014.

WONG, C.Y., WONG, W.Y., LOH, K.S., DAUD, W.R., KHALID, M., WALVEKAR, R. Development of Poly(Vinyl Alcohol)-Based Polymers as Proton Exchange Membranes and Challenges in Fuel Cell Application: A Review. **Polymer Reviews**, 2018.

WU, Z., CHEN, X., ZHU, S., ZHOU, Z., YAO, Y., QUAN, W., LIU, B. Room Temperature Methane Sensor Based on Graphene Nanosheets/Polyaniline Nanocomposite Thin Film. **Sensors Journal**, 13, 2013.

YAN, Q.L., GOZIN, M., ZHAO, F.Q., COHEN, A., PANG, S.P. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. **Nanoscale**, 8(9): 4799-4851, 2016.

YU, J., MA, C., QIAO, Y., YAO, H. Thermal degradation of PVC: A review. **Waste Management**, 48: 300-314, 2016.

YU, X., CHEN, X., CHEN, X., ZHAO, X., YU, X., DING, X. Digital ammonia gas sensor based on quartz resonator tuned by interdigital electrode coated with polyaniline film. **Organic Electronics**, 105413, 2019.

YUAN, B., WANG, B., HU, Y., MU, X., HONG, N., LIEW, K., HU, Y. Electrical conductive and graphitizable polymer nanofibers grafted on graphene nanosheets: improving electrical conductivity and flame retardancy of polypropylene. **Composites, Part A**, 2016.

ZEE, F., JUDY, J. W. Micromachined polymer-based chemical gas sensor array. **Sens. Actuators, B** 72(2), 120–128, 2001.

ZIEGLER, K.; HOLZKAMP, E.; BREIL, H.; MARTIN, H. Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen, **Angewandte Chemie**, 67, 426, 1955.

ZHANG, M.; ZHANG, C.; DU, Z.; LI, H.; ZOU, W. Preparation of antistatic polystyrene superfine powder with polystyrene modified carbon nanotubes as antistatic agent. **Composites Science and Technology**, 138, 1-1, 2012.

ZHENG, J.; MA, X.; HE, X.; GAO, M.; LI, G. Preparation, characterizations, and its potential applications of PANi/ graphene oxide nanocomposite. **Procedia Engineering**, 27, 1478 – 1487, 2012.

ZHOU, L.; LUO, T.; HUANG, Q. Co-pyrolysis characteristics and kinetics of coal and plastic blends. **Energy Convers Manage**, 50, 705–10, 2009.

ZHU, J.; CHEN, M.; QU, H.; ZHANG, X.; WEI, H.; LUO, Z.; COLORADO, H.A.; WEI, S.; GUO, Z. Interfacial polymerized polyaniline/graphite oxide nanocomposites toward electrochemical energy storage. **Polymer**, 53, 5953-5964, 2012.