

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Maysa Karla da Silva Araújo

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE
COMPÓSITOS DE PVC E PVA COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Recife

2017

Maysa Karla da Silva Araújo

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE
COMPÓSITOS DE PVC E PVA COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais para obtenção do Grau de Mestre em Ciência de Materiais na Universidade Federal de Pernambuco.

Orientador: Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientadoras: Dr^a Yêda Medeiros B. de Almeida.

Dr^a. Marilda Nascimento Carvalho

Recife

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB 4-1790

A663i Araújo, Maysa Karla da Silva
 Investigação das propriedades térmicas e mecânicas de compósitos de
 PVC e PVA com óxido de grafeno reduzido / Maysa Karla da Silva Araújo.
 – 2017.
 88 f.: fig., tab.

 Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.
 Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
 Ciência de Materiais. Recife, 2017.
 Inclui referências e anexo.

 1. Ciência de Materiais. 2. Polímero. 3. Poli(cloreto de vinila) . 4.
 Poli(álcool vinílico). I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II.
 Título

 620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2018-07

Maysa Karla da Silva Araújo

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS DE
COMPÓSITOS DE PVC E PVA COM ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais para obtenção do Grau de Mestre em Ciência de Materiais na Universidade Federal de Pernambuco.

Data de aprovação: 20 / 11 / 2017

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão
Universidade Federal de Pernambuco
(Orientador)

Prof. Dra. Glória Maria Vinhas
Universidade Federal de Pernambuco
(Examinador interno)

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine
Universidade Presbiteriana Mackenzie
(Examinador externo)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por nunca desistir das pessoas, permitindo que realizemos os nossos sonhos de forma persistente. A minha família, por ser minha base e me apoiar e me entender em todos os momentos. Especialmente minha mãe, Maria Francisca, minha irmã, Amanda Araújo e meu marido Alexandre do Nascimento.

Ao professor Eduardo Falcão e à professora Yêda Medeiros, por me aceitarem em seus grupos, pela paciência, confiança e apoio na realização desta pesquisa.

À professora Marilda Carvalho e Karolyne da Silva, do LAMSA, que me acolheram e me apoiaram na revisão e escrita da dissertação, bem como pelo apoio financeiro oferecido pelo laboratório.

Ao Laboratório de Eletrossíntese (LES), coordenado pelo professor Marcelo Navarro, pelo espaço cedido para experimentação. E aos seus discentes, especialmente a Danilo Galdino e Jéssica Maria, pela convivência, apoio e aprendizado nesse período do mestrado.

Ao Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC) e aos discentes, Ivo e Magno, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências pelo apoio na realização dos ensaios mecânicos.

Ao Laboratório de Química do Estado Sólido, coordenado pelo professor Walter Azevedo, pelo material cedido e pelo apoio dos discentes Aluiz Magno e Aldebarã Ferreira.

Ao Laboratório LANDFOTON, coordenado pelo professor Petrus Santa Cruz, em especial a sua aluna Lizeth Mojica, por realizar caracterizações térmicas no material e pelo apoio.

Ao CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste), pelos ensaios de difração de raios-X e de espectroscopia de infravermelho.

Aos meus queridos amigos Roberta, Hayalla, Jéssica e Simone, e a todos do círculo EJC, que me deram força e apoio nessa caminhada tão importante.

Juntos somos mais fortes!

....e a minha essência é

exalar o Teu cheiro.

Thiago Brado

RESUMO

O poli(cloreto de vinila), ou PVC, é o terceiro polímero mais comercializado no mundo devido a sua versatilidade e propriedades, tais como: ser inerte, atóxico e isolante. O PVC é utilizado em diversas áreas, desde a construção civil até as indústrias de brinquedos e alimentos. Assim como o PVC, o poli(álcool vinílico), ou PVA, também apresenta propriedades interessantes, como resistência à ácidos e bases e biocompatibilidade, sendo aplicado nas áreas biomédica e de alimentos, entre outras. Tanto o PVC como o PVA apresentam, entretanto, algumas limitações, como estabilidade térmica relativamente baixa. O objetivo deste trabalho é investigar as propriedades mecânicas e térmicas de filmes de PVC e PVA reforçados com óxido de grafeno reduzido (rGO). Este material possui propriedades mecânicas relevantes, sendo um dos materiais mais resistentes conhecidos, e é um ótimo condutor térmico. Os filmes foram preparados pela técnica de *solution casting*, utilizando-se tetrahidrofurano como solvente para o PVC, e água como solvente para o PVA. O óxido de grafeno (GO) e o rGO foram sintetizados via método de Hummers modificado. Foram incorporados 0,5%, 1%, 1,5% e 2% (m/m) de rGO ou Gonos filmes. Filmes de PVA reforçado com GO, foram submetidos a uma redução química, utilizando-se hidrazina como agente redutor para se obter rGO. Os efeitos causados pelo rGO nas matrizes poliméricas foram avaliados através de espectroscopia do infravermelho médio por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e ensaio mecânico de tração. O DRX mostrou que houve incorporação do rGO nas matrizes poliméricas. O TGA indicou que em os ambos polímeros, PVC e PVA, houve melhora na temperatura de início de degradação dos mesmos. O ensaio mecânico mostrou que não houve mudança significativa na resistência à tração e módulo de Young nos compósitos PVC/rGO. Por outro lado, todos os compósitos de PVA apresentaram mudança nessas propriedades. Apenas o compósito PVA/0,5% apresentou um valor menor na resistência à tração, quando comparado com o PVA puro. FTIR não mostrou mudanças significativas para ambos os polímeros com ou sem cargas.

Palavras-chave: Poli(cloreto de vinila). Poli(álcool vinílico). Óxido de grafeno reduzido. Compósito polimérico.

ABSTRACT

Polyvinyl chloride, or PVC, is the third best-selling polymer in the world because of its versatility and properties, such as being inert, non-toxic and insulating. It is used in several areas, from the construction industry to the toy and food industry. As well as PVC, polyvinyl alcohol, PVA, also has interesting properties, such as biocompatibility and resistance to acids and bases. It is used in several segments, such as the food industry and biomedical applications. Both PVC and PVA have some limitations, such as relatively low thermal resistance. The objective of this work is to investigate the mechanical and thermal properties of PVC and PVA films reinforced with reduced graphene oxide (rGO). This material has relevant mechanical properties, being one of the most resistant materials known, and it is also an excellent thermal conductor. The films were prepared by the solution casting technique, using tetrahydrofuran as solvent for PVC, and water as solvent for PVA. Graphene oxide (GO) and rGO were synthesized via the modified Hummers method. The amount of GO or rGO used in the films were 0,5%, 1%, 1,5% e 2% (m/m). The GO-reinforced PVA films were treated with hydrazine in order to chemically reduce the GO into rGO. The effects caused by rGO in the polymer matrices were evaluated by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and mechanical tensile tests. The DRX showed that there was incorporation of rGO in the polymer matrices. The TGA indicated that there was an improvement in the temperature of the beginning of degradation for both polymers. The mechanical tests showed that there was no significant change in tensile strength and Young's modulus in the PVC/rGO composites. On the other hand, all the PVA composites presented changes in these properties. Only the PVA/0.5% composite presented a lower value in tensile strength when compared to pure PVA. The FTIR did not show significant changes for both polymers with ou without the reinforcements.

Keywords: Polyvinyl chloride. Polyvinyl alcohol. Reduced graphene oxide. Polymeric composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Estrutura química do MVC (b) Estrutura química do PVC	18
Figura 2: (a) Tautomerismo do álcool vinílico: (1) acetato de vinila, (2) álcool vinílico, (3) acetaldeído, (4) ácido acético. (b) Estrutura do PVA.	22
Figura 3: Representação da estrutura de uma folha de grafeno.	25
Figura 4: Representação geral da obtenção do óxido de grafeno reduzido, rGO, a partir da esfoliação química do grafite.....	27
Figura 5: Espectro de infravermelho do pó de (a) GO e (b) rGO.....	39
Figura 6: Espectro de infravermelho médio do filme de PVC puro.	41
Figura 7: Espectro de FTIR referente aos compósitos PVC/rGO.	43
Figura 8: Espectro FTIR do filme de PVA puro e PVA reduzido com hidrazina.	44
Figura 9: Espectros de infravermelho dos filmes compósitos de PVA /GO.	46
Figura 10: (a) Espectro de FTIR dos filmes de PVA hidrazina e compósitos PVA/GOredcast, (b) filme PVA/GO e (c) PVA/0,5% GOredcast.....	47
Figura 11: Difrátogramas de raios-X obtidos a partir do pó (a)GO e (b) rGO	49
Figura 12: Difrátograma de raios-X da amostra de PVC em pó	51
Figura 13: Difrátograma de raios-X do filme de PVC puro.	52
Figura 14: Difrátogramas de raios-X dos filmes compósitos de PVC / rGO.	53
Figura 15: Difrátograma do PVA em pó.....	54
Figura 16: Difrátograma de raios-X dos filmes compósitos PVA/GOredcast.....	55
Figura 17: Curvas de TGA do GO e rGO.	56
Figura 18: Curvas de TGA e DTG referentes ao filme de PVC.	57
Figura 19: Curva de TGA dos filmes compósitos de PVC/%rGO.	59
Figura 20: Curva de TGA referentes ao filme de PVA reduzido com hidrazina. .	61
Figura 21: Curva de TGA do filme de PVA e dos compósitos PVA/GOredcast..	62
Figura 22: (a) Tensão na força máxima (b) Alongamento na ruptura para os filmes de PVC puro e compósitos com diferentes percentuais de carga de rGO.	64
Figura 23: Módulo de Young para os filmes de PVC puro e compósitos com diferentes percentuais de rGO.	66
Figura 24: (a) Tensão na força máxima e (b) alongamento na ruptura para os filmes de PVA hidrazina e PVA/% GOredcast em função do GOredcast.	68

Figura 25: Módulo de Young para os filmes de PVA hidrazina e PVA/GOredcast em função das cargas de GOredcast.	70
--	----

Lista de Tabelas

Tabela 1: Associações de bandas do espectro do GO.....	40
Tabela 2: Associações do espectro FTIR para o PVC puro.....	42
Tabela 3: Associações do espectro do PVA puro.	44
Tabela 4: Temperaturas de início e término dos processos térmicos do filme de PVC puro.....	58
Tabela 5: Temperaturas de início e término dos processos térmicos dos filmes compósitos de PVC.....	59
Tabela 6: Temperaturas de início e término dos processos térmicos do filme de PVA reduzido com hidrazina.	61
Tabela 7: Temperaturas de início e término dos processos térmicos do filme de PVA hidrazina e PVA/GOredcast.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CVD – *Chemical vapour deposition*

DTG – Termogravimetria derivativa

DRX - Difração de raios-X

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy

GO - Óxido de grafeno

Gr-O - Óxido de grafite

HATR - *Horizontal Attenuated Total Reflectance*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

OLED - *Organic light-emitting diode*

PVA - Poli(álcool vinílico)

PVAc - Poli(vinil acetato)

PVC - Poli(cloreto de vinila)

rGO – Óxido de grafeno reduzido

TGA – Análise termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVO	16
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	16
1.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	POLI(CLORETO DE VINILA)- PVC	17
2.2	POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) - PVA	21
2.3	GRAFENO	24
2.4	COMPÓSITOS	29
2.4.1	<i>Compósitos de Poli(cloreto de vinila)</i>	30
2.4.2	<i>Compósitos de Poli(álcool vinílico)</i>	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	MATERIAIS	34
3.2	MÉTODOS: PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	34
3.3	TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVC E PVA	39
4.1.1	<i>Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)</i>	39
4.1.2	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i>	48
4.1.3	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	55
4.1.4	<i>Ensaio Mecânico de tração</i>	64
5	CONCLUSÕES	72
	REFERÊNCIAS	74
	ANEXO I – Valores do teste de Duncan	88

1 INTRODUÇÃO

Com o passar do tempo a sociedade muda, e junto com ela as necessidades de materiais que melhor se ajustem a essas mudanças. A ciência e a tecnologia têm como uma das metas produzir riquezas e facilitar a vida da sociedade. Para isso, materiais são desenvolvidos de acordo com a necessidade do homem, e alguns deles passam a ser essenciais no cotidiano (MULDER; KNOT, 2001).

Os polímeros estão entre os materiais mais utilizados para a produção de objetos utilizados no cotidiano. Pode-se dizer que boa parte desses objetos possuem em sua composição algum tipo de polímero. O percentual de polímero que constitui o objeto, pode variar a depender da aplicação (CANGEMI; SANTOS; CLARO NETO, 2005).

Os polímeros sintéticos surgiram em 1909, com a baquelite, e deu-se início a uma era onde vários outros tipos de polímeros surgiram para mudar a história da humanidade (PITA; MONTEIRO, 2005). Devido à possibilidade de se ajustar suas propriedades de acordo com sua estrutura e processamento, e ao seu custo relativamente baixo, os polímeros vêm encontrando uma gama de aplicações, atendendo às necessidades que surgem com a evolução da sociedade (ARANTES, 2012).

Dentre os polímeros sintéticos, tem-se o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(álcool vinílico) (PVA). O PVC é atualmente o terceiro polímero mais comercializado no mundo. É um termoplástico com baixo custo de produção, boa estabilidade química, inerte e atóxico (ENDO, 2002). A depender do tipo de aplicação desejada e aditivo incorporado, as características e propriedades variam desde um polímero rígido até muito flexível, de opaco à transparente, brilhante ou fosco, entre outras características (INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2017). Com toda essa versatilidade, o PVC tornou-se essencial para diversas áreas, tais como médico-hospitalar, de revestimento, embalagens, tecidos, calçados, brinquedos, e

na indústria automobilística. A indústria de construção civil é responsável pelo consumo de aproximadamente 64% de todo o PVC do Brasil, devido à versatilidade e aplicações possíveis nessa área (CANEVAROLO; SEBASTIÃO, 2004; INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2017).

O PVA também é um polímero produzido em larga escala. Trata-se de uma resina sintética, semicristalina, solúvel em água, incolor, que possui elevada resistência à passagem de oxigênio, a solventes e óleos. Ao contrário da maioria dos polímeros vinílicos, o PVA não é obtido da polimerização por adição da molécula precursora (monômero), mas da hidrólise do poli(acetato de vinila), ou PVAc (SAMPAOLO, 2016).

O PVA é muito utilizado em diversos tipos de indústrias. Na indústria têxtil, por exemplo, é utilizado como agente de recobrimento, proporcionando uma maior resistência aos fios. Na indústria de papel, camadas de PVA tornam o material resistente a óleos e graxas. Na indústria de revestimentos, são utilizados como adesivos e emulsionantes (MARTEN, 1927). O PVA também é utilizado na obtenção de outras resinas e atualmente vem sendo explorado na área de fármacos, por ser não-tóxico e biodegradável. Pode ainda ser empregado como carreador de medicamentos e componente de materiais biomédicinais (SURUDŽIĆ *et al.*, 2016).

Tanto o PVC como o PVA são polímeros que apesar das propriedades promissoras, possuem algumas limitações, como por exemplo: estabilidade térmica relativamente baixa. Diante disso, o reforço desses polímeros com um material mecanicamente mais resistente e termicamente estável, é uma alternativa para melhorar as propriedades dos polímeros. (CERESANA, 2014).

O conceito de grafeno é conhecido desde 1947. O termo grafeno foi usado pela primeira vez em 1987, e existia apenas como teoria, pois acreditava-se que uma estrutura bidimensional não poderia existir fisicamente. Apenas em 1994 a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) anunciou uma definição oficial, que considera o grafeno como sendo uma camada única da estrutura

grafítica (HASAN; MARION, 2016). Em 2004, o grupo de Andre Geim e Kostya Novoselov, utilizando o método de *peeling*, isolou uma monocamada do grafeno. Usando uma fita adesiva eles fizeram esfoliação mecânica do grafite e isolaram um plano do mesmo (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

O grafeno vem revolucionando diversas áreas de pesquisa, trazendo grande impacto para a tecnologia, podendo superar os impactos causados pelo silício e pelos polímeros. Esse material tem recebido atenção por ser extremamente forte, leve, flexível, ótimo condutor de eletricidade e quase totalmente transparente (ARAIA, 2012). O grafeno tem sido utilizado em diversas aplicações, principalmente na ciência de nanomateriais (ALIVISATOS, 2004).

Nas últimas décadas o consumismo e as mudanças de hábitos fizeram com que a tecnologia começasse a desenvolver diversos tipos de materiais. O aumento na produção de bens é uma dessas mudanças (FORLIN; FARIA, 2002). O desenvolvimento de compósitos fortes, leves e resistentes tem se tornado um importante tópico de estudo. Materiais novos com melhores propriedades térmicas, mecânicas, entre outras, são assuntos que despertam interesse entre os pesquisadores (LIU *et al.*, 2013).

Neste trabalho foram avaliadas as mudanças nas propriedades térmicas e mecânicas de compósito de PVC e PVA com óxido de grafeno reduzido. Os filmes foram obtidos a partir da técnica de *solution casting*. O PVC foi reforçado com de óxido de grafeno reduzido (rGO), enquanto o PVA foi reforçado com óxido de grafeno (GO) e em seguida foi reduzido utilizando-se banho de hidrazina. Os compósitos tinham em sua composição um percentual de carga de 0,5 a 2%. A estrutura dos compósitos foi avaliada através de difração de raios-X e espectroscopia de infravermelho médio. As mudanças nas propriedades dos compósitos em função das cargas foram avaliadas através de análise termogravimétrica e ensaio mecânico de tração.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral investigar as propriedades térmicas e mecânicas de filmes compósitos de poli(cloreto de vinila) e poli(álcool vinílico) preparados com diferentes percentuais óxido de grafeno reduzido.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Produzir filmes, com percentuais diferentes de composição PVC/óxido de grafeno reduzido e PVA/óxido de grafeno reduzido.
- Caracterizar estruturalmente os filmes através de espectroscopia de infravermelho e difração de raios-X.
- Avaliar as mudanças nas propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos através de análise termogravimétrica e ensaio mecânico de tração, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLI(CLORETO DE VINILA)- PVC

O PVC é um polímero termoplástico, cuja composição em massa é de 56,8% de cloro, 38,4% de carbono e 4,8% de hidrogênio (JUNIOR; NUNES, 2006, INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2017). O PVC é um dos polímeros mais consumidos no mundo, juntamente com o polietileno e o polipropileno. Em 2013 o consumo de PVC foi de 39,3 milhões de toneladas e até 2021 a demanda global de PVC deverá aumentar aproximadamente 3,2% (HASAN; LEE, 2014; WILKES; DANIELS; SUMMERS, 2005). É um polímero de baixo custo, biocompatível, inerte, atóxico, não propagador de chama, resistente a ataque químico, isolante e impermeável, de grande durabilidade, baixa condutividade térmica (CERESANA, 2014).

Geralmente o processo de obtenção do PVC é através de polimerização via radical livre, que ocorre na presença de catalisadores, por exemplo o oxigênio, a partir do monômero monocloreto de vinila (MVC) (ENDO, 2002; ODIAN, 2004). O MVC é um gás incolor, explosivo e inflamável, e pouco solúvel em água (1,1 g/L a 28 °C), porém apresenta ótima solubilidade em gorduras e solventes orgânicos (SILVA; GÓIS, 2013).

Há duas rotas de obtenção do MVC, a primeira parte da mistura do eteno/cloro, também chamado de processo de balanceamento, atualmente mais utilizada em escala industrial. A segunda a rota parte do acetileno, porém está em desuso devido aos custos elevados (JUNIOR; NUNES, 2006). Após a obtenção do monômero, MVC, é realizada a reação de polimerização em cadeia, a qual normalmente ocorre via radical livre, obtendo-se assim o polímero PVC (JUNIOR; NUNES, 2006). Na Figura 1(a) e 1(b) são mostradas a estrutura química do cloreto de vinila e do PVC, respectivamente.

Figura 1: (a) Estrutura química do MVC (b) Estrutura química do PVC.



A versatilidade do PVC se dá pelo processo de fabricação, possibilidade de incorporação de aditivos e fácil adequação a moldagem, podendo ser calandrado, extrudado e injetado, a depender do tipo de produto que será fabricado. Esse processamento modifica as características do PVC, podendo o mesmo apresentar-se na forma rígida ou flexível, ter opacidade ou transparência, entre outras características (RODOLFO JR.; MEI, 2007; INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2017). Essa variação nas características permite que o mesmo seja empregado em uma gama aplicações. Dentre os exemplos tem-se as embalagens de diversos tipos, que vão desde as embalagens para armazenamento de sangue, garrafas, até grandes embalagens para estocagem e materiais para a indústria automobilística (FERRUTI *et al.*, 2003).

Geralmente, o PVC é processado com aditivos, diferentemente dos outros termoplásticos. Dentre os diversos aditivos destacam-se: os plastificantes, que aumentam a flexibilidade; os estabilizantes térmicos, que tem função de evitar a decomposição térmica; as cargas, que podem aumentar a resistência ao desgaste por abrasão; os pigmentos, que conferem cor ao material, entre outros (PIATTI; RODRIGUES, 2005; HULL, CLYNE, 1996).

Os dois tipos de resinas de PVC mais conhecidas são a resina de PVC rígido, ou PVC não-modificado, e o PVC flexível. A primeira é processada por extrusão ou moldagem, cuja resistência e dureza são relevantes. A segunda contém vários aditivos, principalmente plastificantes, o que torna o PVC mais flexível e estável frente ao calor e radiação UV (AKOVALI, 2012). Apesar dessas características atribuídas à adição de plastificantes, segundo Sastri (2014), o PVC não-plastificado apresenta uma maior rigidez do que o PVC plastificado com o DEHP (dioctilftalato), como indicados pelos módulos de flexão de 2-5 GPa e 0,01-0,03 GPa e resistência à tração de 45-55 MPa e 10-20 MPa para o PVC não-plastificado e PVC plastificado, respectivamente.

A incorporação de agentes de enchimento inorgânicos na matriz polimérica pode melhorar algumas propriedades, como estabilidade dimensional, resistência ao impacto, módulo de elasticidade, rigidez, temperatura de amolecimento, entre outras. Isso está associado à interação entre as cargas e as cadeias moleculares do PVC (AWAD *et al.*, 2009; FELTRAN; DIAZ, 2007). A melhora dessas propriedades possibilita um aumento nas aplicações desse material modificado. Essa mudança no processamento e inserção de aditivos pode conferir ao PVC um comportamento plástico ou elástico (SADAT-SHOJAI; BAKHSHANDEH, 2011).

Dentre as diversas aplicações do PVC, as mais comuns são a utilização em tubos e janelas, filmes e cabos rígidos. Dados mostram que mais da metade da resina de PVC consumida no Brasil é destinada à construção civil, uma vez que o mesmo é facilmente moldável, é isolante térmico e acústico, tem baixa massa específica, fácil instalação, entre outras propriedades importantes para essa indústria (HULL; CLYNE, 1996).

O uso do PVC em embalagens é comum, pois o mesmo pode formar filme facilmente, podendo ser utilizado em envoltório para bandejas. O PVC possui um baixo coeficiente de permeação em relação a alguns gases. Esse fato reduz o contato do ar ou umidade com o produto embalado (FERRUTI *et al.*, 2003). Porém, a permeabilidade em relação ao oxigênio e gás carbônico permite que o material

seja empregado em acondicionamento de produtos *in natura*. Essas embalagens permitem o equilíbrio entre o consumo e a liberação de gás carbônico do produto, o que mantém a qualidade do mesmo durante o período de comercialização (INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2017).

Segundo Yamashita *et al* (2006), os filmes de PVC podem impedir que ocorra a desidratação de um produto, uma vez que permitem que se forme uma atmosfera modificada no interior da embalagem com alto teor de dióxido de carbono e baixa concentração de oxigênio. Além de ser de fácil manipulação e ter baixo custo, esses filmes de PVC são muito utilizados em embalagem de frutas e hortaliças *in natura* ou que não passaram por um processamento sofisticado. Isso permite o produto ter um maior tempo de vida na prateleira sem sofrer mudanças fisiológicas por anaerobiose (KLUGE *et al.*, 1999; YAMASHITA *et al.*, 2001).

A incineração de materiais à base de PVC é uma alternativa utilizada para o gerenciamento do resíduo gerado pelos mesmo. Entretanto, esta alternativa pode apresentar efeitos deletérios ao meio ambiente, pois, a reação de combustão do PVC causa decomposição do mesmo em ácido clorídrico e dióxido de carbono. Embora a incineração reduza o volume de resíduos, a degradação do PVC gera gases poluentes, tais como o SO₂ (dióxido de enxofre), HCl (ácido clorídrico), CO₂ (dióxido de carbono) e NO_x, que são os óxidos de nitrogênio, além de metais e partículas pesadas (SILVA; GÓIS, 2013; YU *et al.*, 2016).

O PVC, quando exposto ao calor, à radiação ultravioleta ou à radiação gama, pode sofrer desidrocloração de acordo com a intensidade e tempo de exposição. Neste processo, os átomos de cloro e hidrogênio vizinhos reagem de forma progressiva ao longo da cadeia polimérica, o que pode ser notado a partir da mudança de cor do polímero, passando de branco para amarelo atingindo até o marrom escuro (ENDO; EMORI, 2001).

No Brasil a reciclagem de plásticos vem crescendo. O processo de reciclagem se resume basicamente no processo de lavagem, secagem e moagem do material.

Após a moagem, dependendo da nova aplicação, são adicionados ou não estabilizantes ou plastificantes e o material segue para o processo de moldagem em máquina do tipo extrusora ou injetora. Esse processo de reciclagem reduz a produção de lixo, e ainda economiza o petróleo que seria utilizado na fabricação de novos plásticos (ECYCLE, 2013).

Segundo informações do Instituto do PVC, o mesmo possui um bom eco balanço, quando comparado a outros polímeros usados em larga escala. Este eco balanço é possível porque a origem do PVC não é apenas do petróleo. Aproximadamente 57% da sua composição provém do sal marinho, na forma de cloro, e o restante do eteno, derivado do petróleo. Além disso, o PVC é 100% reciclável, podendo ser aquecido e transformado quando resfriado (INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC, 2017).

2.2 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) - PVA

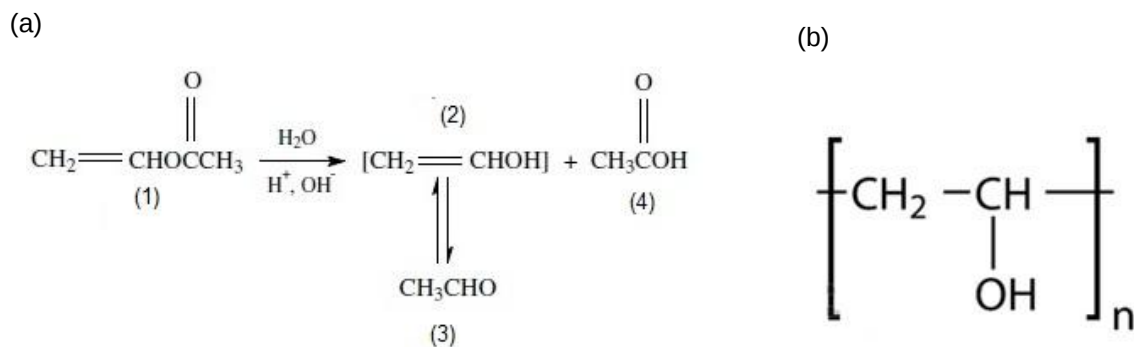
O poli(álcool vinílico) foi obtido pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel (ARANHA; LUCAS, 2001). É solúvel em água, cristalizável, capaz de formar interações de hidrogênio, quimicamente resistente a solventes, atóxico, biocompatível, biodegradável, possui boa elasticidade e compressibilidade (KRUMOVA *et al.*, 2000; TADAVARTHY; MOLLER; AMPLATZ, 1975).

O monômero do PVA, álcool vinílico, é instável em seu estado livre, podendo se rearranjar e formar o tautômero, acetaldeído, que é predominante no equilíbrio. Na Figura 2(a) e (b) está mostrado a reação de tautomerização do álcool vinílico e a estrutura do PVA, respectivamente (PEIXOTO, 2007). Pode-se obter o PVA a partir de dois métodos: a hidrólise, ou saponificação, e a alcoólise do PVAc. No primeiro método é necessário a presença de água e de certa quantidade de base cujos produtos são o PVA e o acetato de sódio. A partir do grau de hidrólise é possível saber quanto de acetato de vinila foi convertido em poli(álcool vinílico) (MARANGON, 2008). Já na alcoólise é necessário a presença de um álcool,

normalmente utiliza-se o metanol ou etanol, e a presença de um catalisador. O catalisador pode ser uma base ou um ácido, sendo este último menos utilizado, uma vez que a reação é mais lenta quando comparado com a base (KIM; LEE, 1992; PEIXOTO, 2007).

As propriedades físicas e químicas do PVA podem ser modificadas, dependendo do grau de hidrólise, da polimerização e das características do PVAc que deu origem ao mesmo. Essas propriedades vão desde a viscosidade, flexibilidade, até a solvatação do polímero (ARANHA; LUCAS, 2001).

Figura 2: (a) Tautomerismo do álcool vinílico: (1) acetato de vinila, (2) álcool vínlico, (3) acetaldeído, (4) ácido acético. (b) Estrutura do PVA.



Fonte: Adaptada de Peixoto (2007)

O PVA comercial é uma mistura de estruturas estereoquímicas diferentes, cuja estereoquímica e propriedades físico-químicas dependentes dos métodos de preparação. Usualmente, o PVA com grau de hidrólise de 98,5% ou maior pode ser dissolvido em água a 70°C, que é a prática mais comum no preparo desta solução (WANG; TURHAN; GUNASEKARAN, 2004).

Quanto à solubilidade, o PVA é altamente solúvel em solventes polares e hidrofílicos, como por exemplo: dimetilformamida, dimetilsulfóxido, água e outros, sendo a solubilidade neste último a mais alta. A solubilidade depende do grau de hidrólise, cristalinidade, massa molecular, temperatura da solução e do grau polimerização do PVA utilizado (MOHSIN; HOSSIN; HAIK, 2011). O PVA

completamente hidrolisado apresenta um elevado número de hidroxilas, levando à formação de ligações de hidrogênio entre os mesmos, o que dificulta a solubilização em água. Neste caso, é necessário temperaturas elevadas para solubilizar um PVA 100% hidrolisado (ARANHA; LUCAS, 2001).

O efeito de temperatura é um fator importante quando se trata do grau de hidrólise, uma vez que o efeito está relacionado à quebra de ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular. O aumento da temperatura ajuda a romper as ligações de hidrogênio formadas, aumentando a solubilidade. Porém se as ligações de hidrogênio feitas com a água forem quebradas, a solubilidade em água pode ser reduzida (ARANHA; LUCAS, 2001).

O PVA vem sendo amplamente utilizado em indústrias de alimentos, em embalagens, e na área medicinal, na liberação de fármaco, cartilagem artificial, lentes de contato, entre outras (KRUMOVA *et al.*, 2000). Dentre as aplicações na área biomédicas, tem-se preparado membranas e hidrogéis de PVA, devido à sua capacidade de formar filmes e por possuir permeabilidade em água. Além disso, o mesmo é pouco afetado por hidrocarbonetos, gorduras e óleos. Por apresentar solubilidade na água em elevadas temperaturas o PVA tem sido utilizado em compósitos de membranas para formação de filmes finos, que são usados como camada de cobertura seletiva para desidratação de solventes orgânicos por evaporação (PEREIRA, 1997).

O PVA é um polímero adequado para se fazer misturas biodegradáveis com polímeros naturais, e por isso já foi utilizado em diversos estudos que tratavam de materiais à base de biopolímeros. Um exemplo dessa mistura são os filmes produzidos por fusão, a partir de solução aquosa, onde misturava-se PVA com amido, colágeno, glúten de trigo e gelatina (MOHSIN; HOSSIN; HAIK, 2011).

Segundo Demerlis e Schoneker (2003) e Layek e Nandi (2013) por apresentar solubilidade em água e ser biodegradável, o PVA é muito utilizado em diversas indústrias. O PVA possui um impacto ambiental relativamente baixo quando

comparado a outros polímeros. Além disso, os microorganismos encontrados no solo, adubos e aterros sanitários, são capazes de degradar o PVA.

Apesar de apresentar um conjunto de vantagens, o PVA assim como outros polímeros, também tem desvantagens e neste caso a resistência mecânica, relativamente baixa, e a sensibilidade à água, acabam limitando um pouco a sua utilização (CHEN *et al.*, 2015a).

2.3 GRAFENO

Até a década de vinte as estruturas mais conhecidas, versáteis e organizadas do carbono eram o diamante e o grafite. Segundo Landau e Peierls, os cristais bidimensionais eram considerados termodinamicamente instáveis (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Porém, com o avanço da tecnologia e das pesquisas, fez-se novas descobertas e outras estruturas do carbono com hibridização sp^2 passaram a ser conhecidas, são elas: fulereno, nanotubo de carbono (NTC) e o grafeno, materiais promissores no desenvolvimento tecnológico (MACHADO, 2012).

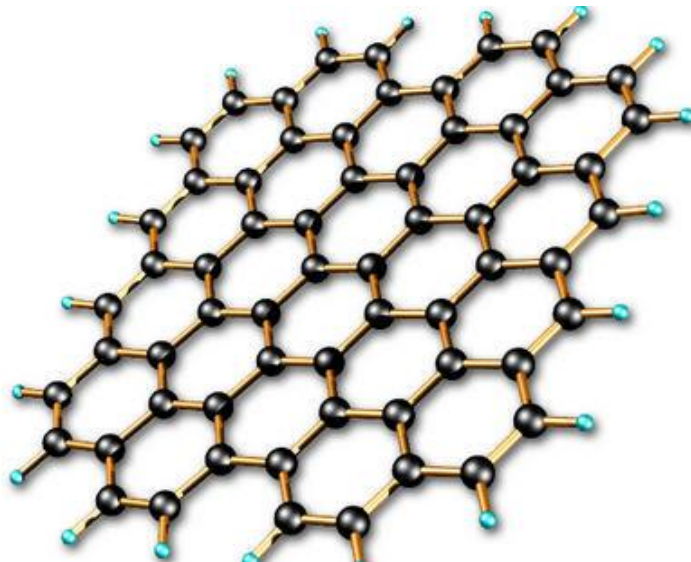
Segundo Lee *et al.* (2008), o grafeno apresenta uma área superficial de 2630 m^2/g , a resistência à ruptura de uma folha de grafeno é 200 vezes maior que a do aço, tendo um módulo de Young de 1 Terapascal, condutividade térmica de aproximadamente $5000 Wm^{-1} K^{-1}$ e transmitância ótica de aproximadamente 97,7%, o que o torna interessantes para aplicação em eletrodos condutores. Os valores exatos referentes às propriedades de amostras reais dependem dos tipos de defeitos presente na folha (ZHU *et al.*, 2010).

O carbono com hibridização sp^2 pode formar estruturas em várias dimensões: 0D, como por exemplo os pontos quânticos; 1D, como os fios quânticos; 2D, como superfícies *Haackelite*; 3D, como as redes de nanotubos. O grafeno apresenta estrutura 2D e se tornou bastante conhecido devido às suas propriedades diferenciadas (TERRONES *et al.*, 2010; VADUKUMPULLY *et al.*, 2011).

O grafeno vem sendo estudado há mais de sessenta anos, mas foi isolado em 2004, pelo grupo de Novoselov *et al.*, da Universidade de Manchester- na Inglaterra. O grupo utilizou o método de *peeling*, onde, usando uma fita adesiva eles esfoliaram mecanicamente o grafite e isolaram um plano do mesmo. Essa descoberta proporcionou aos pesquisadores o prêmio Nobel de Física no ano de 2010 (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

A estrutura do grafeno pode ser descrita como um arranjo bidimensional de uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 , se assemelhando ao desenho de uma colmeia, Figura 3. A mesma apresenta anéis hexagonais que estão ligados entre si através de ligações sigmas com outros três átomos de carbono vizinhos, o que proporciona ao material uma dureza até então não reportada (LEE *et al.*, 2008). Além disso, o grafeno apresenta uma alta condutividade elétrica, devido à ligação π deslocalizada, que por sua vez foi originada a partir da hibridização dos átomos de carbono presentes na estrutura do grafeno (DOMINGUES, 2013).

Figura 3: Representação da estrutura de uma folha de grafeno.



Fonte: Domingues (2013)

O grafeno apresenta excelentes propriedades, tais como: alta condutividade elétrica à temperatura ambiente, elevada área superficial, elevada transmitância ótica alta e estabilidade térmica (HANCOCK, 2011). Uma folha de grafeno suspenso pode apresentar valores experimentais de condutividade térmica maiores que os nanotubos de carbono e o diamante. Dependendo do método de obtenção, essa propriedade pode ser transferida para compósitos poliméricos (BALANDIN *et al.*, 2008; TERRONES *et al.*, 2010).

Após a descoberta do grafeno pelo método de *peeling*, deu-se início às pesquisas que envolviam esse material, principalmente as novas possibilidades de obtenção. Além da técnica de *peeling*, o grafeno passou a ser obtido por outras técnicas, que apresentam vantagens e desvantagens (GASCHO, 2015). Entre essas técnicas destacam-se: A esfoliação química do grafite, onde as folhas de grafite passa por diversas etapas de oxidação, esfoliação e redução. O Método de deposição química, mais conhecido como *chemical vapour deposition* (CVD), que consiste na deposição de carbono sobre a superfície de metais ou ligas metálicas. O Método *unzipping*, que é o método onde as paredes de nanotubos se rompem formando as folhas de grafeno. O Método de crescimento sobre carbetos metálicos, como o SiC, através da sublimação. O Método a partir de deposições seguidas de redução de óxido de grafeno através de métodos eletroquímicos (DOMINGUES, 2013)

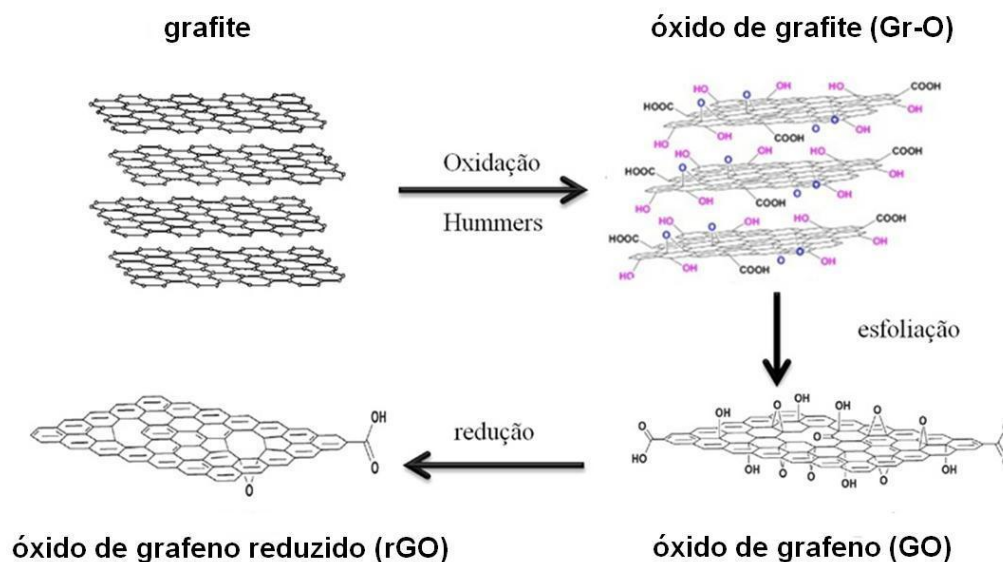
O método de esfoliação química é o mais utilizado para obtenção de óxido de grafeno reduzido. Ele utiliza o método de oxidação de Hummers e Offeman, que é o mais conhecido e utilizado na oxidação de grafite (DOMINGUES, 2013). Para obtenção do grafeno as condições de reação, o tipo de reação e a proporção do agente oxidante podem ser variados. Essas modificações podem originar óxidos de grafite com diferentes graus de oxidação, bem como diferentes tamanhos de folhas.

Além desse método, há também a oxidação de Brodie, desenvolvido em 1859, onde tem-se grafite disperso em ácido nítrico (HNO_3) e são feitas diversas adições de clorato de potássio (KClO_3), o qual vai agir como agente oxidante. Já no método de Staudenmaier, desenvolvido em 1898, além da etapa feita por Brodie, adicionou-

se uma pequena quantidade de ácido sulfúrico (H_2SO_4) à mistura a fim de torná-la mais ácida (GAO, 2015). No método de esfoliação líquida, desenvolvido por Coleman, mistura-se grafite em pó em solventes, como por exemplo dimetilformamida (DMF), e utiliza-se banho ultrassom de baixa potência para esfoliar. (COLEMAN, 2013)

O método de esfoliação química de grafite consiste em basicamente 3 etapas, (Figura 4). A oxidação de Hummers e Offeman é uma etapa onde tem-se a oxidação de grafite a partir de métodos químicos e/ou térmicos, utilizando-se o permanganato de potássio (KMnO_4) como agente oxidante, assistido por nitrato de sódio (NaNO_3) em ácido sulfúrico. Os átomos de carbono sp^2 são oxidados para sp^3 pelo Mn_2O_7 , e vários grupamentos funcionais oxigenados são adicionados à estrutura do material, tais como: carbonilas, hidroxilas e epóxidos, e o produto resultante é o óxido de grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

Figura 4: Representação geral da obtenção do óxido de grafeno reduzido, rGO, a partir da esfoliação química do grafite.



Fonte: DOMINGUES (2013)

A segunda etapa consiste na esfoliação do óxido de grafite (Gr-O), que geralmente é feita através de métodos sonoquímicos ou de micro-ondas. O Gr-O é esfoliado visando-se obter dispersões de óxido de grafeno (GO). A razão C/O, para as folhas de GO normalmente é de 2/1, porém, com os processos de oxidação e dispersão dessas folhas, pode haver redução dessa razão (KUILA *et al.*, 2012).

Por fim, tem-se a etapa de redução do óxido de grafeno, que pode ser realizada a partir de métodos químicos. Nessa etapa o óxido de grafeno que está disperso é reduzido, originando o óxido de grafeno reduzido (rGO) (TIEN *et al.*, 2012). Os agentes redutores mais utilizando são a hidrazina e o borohidreto de sódio, porém há também a redução feita a partir de metais. O rGO obtido pode estar na forma de sólido, em dispersões ou até mesmo na forma de filmes (FAN *et al.*, 2010; ZHU *et al.*, 2011).

A estrutura de rGO, apresenta um maior número de defeitos na estrutura grafítica por causa da forma de preparação (Figura 4). Esses defeitos são estruturas pentagonais e heptagonais que são chamadas de estruturas do tipo Stone Waled. Além disso, há ausências de átomos para completar anéis, e ligações com grupos oxigenados. Pode haver ainda carbonos com hibridização diferentes de sp^2 . Além disso, a proporção de C/O é bem maior no r-GO do que a observada no GO, em torno de 12/1 (MEYER *et al.*, 2008). A dispersão desse material normalmente é feita por solvente ou esfoliação de grafite assistida por tensoativos (COLEMAN, 2013; LOTYA *et al.*, 2009).

O grafeno obtido a partir de esfoliação de grafite é muito utilizado em diversas aplicações. Dentre elas pode-se citar a produção de eletrodos luminescentes (SUI *et al.*, 2012), dispositivos fotovoltaicos (YIN *et al.*, 2010), eletrodos supercapacitores, sistema de purificação de água, OLED's (WU *et al.*, 2010) e detector de moléculas, por exemplo: gases (BIAN *et al.*, 2015).

2.4 COMPÓSITOS

Compósitos são materiais obtidos a partir da combinação de duas ou mais fases de materiais que são quimicamente diferentes, cujas propriedades são uma proporção significativa das fases que o constitui. Essa ação combinada pode resultar em melhores propriedades e consequentemente conferir uma qualidade ao material. Geralmente os compósitos são constituídos por duas fases: a matriz, ou fase contínua, e a fase dispersa, também chamada de carga ou reforço (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). A seleção de uma adequada de fase dispersa e matriz resultarão em um compósito material melhorado, com novas propriedades e aplicações (BALASUBRAMANIAN, 2014).

Os compósitos são classificados de diversas formas, de acordo com alguns parâmetros. Por exemplo, eles podem ser naturais ou sintéticos, de acordo com sua natureza. Baseado no tipo de matriz utilizada, os compósitos podem ser classificados como: compósito metálico, compósito cerâmico ou compósito polimérico, os quais diferem de acordo com o tipo de processamento, comportamento mecânico e características funcionais (NETO; PARDINI, 2006).

Uma vez que as propriedades do compósito são função das propriedades das fases que o constitui, é provável que o produto final apresente propriedades que os seus constituintes não apresentam isoladamente (NETO, PARDINI, 2006). Essas propriedades podem variar de acordo com as quantidades relativas e com a geometria e concentração da fase dispersa (CALLISTER; RETHWISCH, 2009; HULL; CLYNE, 1996).

Muitos compósitos usados nas indústrias são baseados em matrizes poliméricas, termofixas ou termoplásticas, as quais normalmente são reforçadas com fibras de vidro, cerâmicas ou carbonos. Estes compósitos, a depender do reforço, podem ser destinados para diversas áreas e aplicações). Compósitos poliméricos com óxido de grafeno ou grafeno, tem mostrado melhorias em várias propriedades como módulo de Young, estabilidade térmica, condutividade elétrica e resistência à

tração. Esses polímeros podem ser o poliéster, polipropileno, poli(álcool vinílico), poli(cloreto de vinila), poliuretano, entre outros (HULL; CLYNE, 1996).

Dispersar grafeno em polímeros é uma das maneiras encontradas para melhorar suas propriedades mecânicas, condutividade térmica e elétrica. Porém, esta prática ainda encontra alguns obstáculos, uma vez que a dispersão geralmente não é satisfatória, em virtude da incompatibilidade dos materiais (JOHNSON; DOBSON; COLEMAN, 2015; VILLAR-RODIL *et al.*, 2009). Diante disso, é necessário dispersar o grafeno e o polímero separadamente no solvente, ou ainda dispersar o grafeno em um monômero, no estado fundido e polimerizá-lo *in situ* para produzir o compósito. (WANG *et al.*, 2011b).

Uma alternativa para melhorar ou modificar as propriedades físico-químicas dos materiais poliméricos tem sido a combinação de polímeros com agentes reticulantes. Este processo resulta em produtos estruturalmente diferentes, modificando as propriedades mecânicas, morfologia, permeabilidade e degradação dos polímeros que foram utilizados como material de partida (ISLAM; KARIM, 2010).

O PVC e o PVA são amplamente utilizados nas indústrias de construção, automotivas e de brinquedos, devido a propriedades, como baixo custo, boa processabilidade, estabilidade química e biocompatibilidade. Combinar as propriedades básicas de grafeno ou seus derivados com propriedades dos polímeros trará possibilidades de preparar compósitos poliméricos avançados com novas propriedades físico-químicas, melhorando suas aplicações (DESHMUKH; KHATAKE; JOSHI, 2013).

2.4.1 Compósitos de Poli(cloreto de vinila)

Nos últimos anos tem-se incorporado diversos compostos ao PVC, com o objetivo de melhorar algumas de suas propriedades, e aumentar a sua estabilidade

térmica. Para isso, na matriz de PVC, podem ser inseridas fibras, borracha, cargas particuladas entre outros tipos de reforço (SUN *et al.*, 2006).

Podem ser feitas modificações químicas ou físicas nas superfícies do agente de enchimento para que haja uma melhor aderência das interfaces do agente de enchimento e da matriz polimérica. Um exemplo de modificação física é a descarga elétrica, que pode melhorar a compatibilidade entre o agente de enchimento e a matriz de PVC. Já uma modificação química, tal como a polimerização radicalar de transferência de átomo, pode também melhorar a interação entre o agente de enchimento e o polímero, através de formação de ligações químicas entre os dois componentes (BELGACEM; BATAILLE; SAPIEHA, 1994; CHEN *et al.*, 2014).

Na literatura existem vários estudos de compósito envolvendo o PVC. Tem-se usado como reforço nanotubos de carbono para melhorar a condutividade (YAZDANI; SMITH; HATAMI, 2016), bem como grafeno e óxido de grafeno para melhorar a estabilidade térmica e mecânica dos filmes (DESHMUKH; JOSHI, 2014; VADUKUMPULLY *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2015a; ZENG; WANG, 2015). Segundo Belgacem, Bataille e Sapieha (1994) e Jiang e Kamdem (2010), tem-se reforçado o PVC com argila em camadas ou com partículas inorgânicas, tais como sílica e cálcio, para melhorar a resistência à tração do mesmo. Devido às suas diferentes propriedades elásticas, esses enchimentos são excelentes concentradores de tensão, quando comparados com a matriz polimérica. Esse tipo de enchimento não só enrijece a matriz polimérica como também influencia outras propriedades, como a elétrica e térmica (PAN *et al.*, 2004; SUN *et al.*, 2006).

Segundo Wang *et al* (2014), as propriedades mecânicas de filmes de PVC, preparados a partir do método de fusão convencional, foram melhoradas adicionando-se pequenas quantidades de grafeno multicamada comercial. O módulo de tração apresentou valor de 40 MPa, tendo aumentado de 31% quando comparado ao PVC puro.

Deshmukh e Joshi (2014) sintetizaram nanocompósitos de PVC e óxido de grafeno (GO), os quais foram preparados por mistura coloidal, a fim de testar as novas propriedades do compósito. Observou-se que houve interação entre a matriz de PVC e o GO. Como consequência, houve uma melhora nas propriedades mecânicas, com aumento de 12,43 MPa na resistência à tensão de compósitos com 3% em peso de GO. A estabilidade térmica apresentou aumento de cerca de 50 °C na temperatura de início de degradação dos compósitos com 2,5% em peso de GO, quando comparado ao PVC puro.

Wang *et al* (2015b) usaram um grafeno de multicamada comercial como reforço numa matriz polimérica de PVC, a fim de melhorar as propriedades mecânicas e elétricas do compósito em relação ao PVC puro. Eles sintetizaram um filme à base de PVC, a partir do método de mistura de soluções. Este filme pode ser utilizado como filme anti-estático, uma vez que o mesmo apresentou condutividade elétrica satisfatória, cerca de 10^7 Ohm^2 com 3,5% de grafeno em peso. Além disso, a propriedade mecânica foi melhorada, pois o módulo de tensão apresentou um aumento 145%, para compósitos com 5% em massa de grafeno.

2.4.2 Compósitos de Poli(álcool vinílico)

Tem-se estudado vários tipos de compósitos envolvendo o PVA com o objetivo de melhorar ou atribuir novas propriedades ao material, a partir da carga utilizada. Pode-se utilizar diversos tipos de cargas, como o óxido de grafeno reduzido, que tem sido muito explorado por apresentar propriedades relevantes quanto à resistência mecânica, condutividade elétrica, estabilidade térmica, e outras (MORADI; MOHANDESI; HAGHSHENAS, 2015).

Filmes compósitos de PVA/óxido de grafeno foram preparados por Xu *et al.* (2009), a partir da filtração a vácuo da solução aquosa da mistura do PVA e óxido de grafeno. Esses filmes foram considerados mecanicamente fortes e dúcteis, uma vez que o compósito contendo 3% em peso de óxido de grafeno apresentou uma

resistência de 110 ± 7 MPa. Este valor corresponde a um aumento significativo quando comparados com o PVA puro, cujo valor era de 53 ± 5 MPa. Além disso, houve um aumento de 128% no módulo de Young.

Segundo Surudzic *et al.* (2016), as propriedades mecânicas e térmicas do nanocompósito de PVA/grafeno foram melhorada quando comparadas com PVA puro. Além dessas propriedades, as fortes atividades antibacteriana contra a *Staphylococcus aureus* também apresentaram melhoras. O nanocompósito se mostrou não citotóxico contra as células mononucleares de sangue periférico saudáveis, o que indica que o mesmo pode ser aplicado na área biomédica.

Cao *et al.* (2015) sintetizaram um compósito de PVA/grafeno a fim de melhorar as propriedades mecânicas do material e estudar viabilidade do mesmo na aplicação de embalagens na indústria de alimentos e de higiene. Os pesquisadores obtiveram sucesso na síntese do filme compósito e mostraram que a adição de pequenos percentuais de grafeno no filme aumentou a resistência mecânica do mesmo, bem como sua estabilidade térmica. Além disso, o mesmo apresentou atividade antibacteriana eficaz contra bactérias gram negativas e positivas.

Bian *et al.* (2015) sintetizaram compósito de PVA/óxido de grafeno, com o objetivo de encontrar uma maneira simples de produzir filmes ecologicamente corretos e com excelentes propriedades mecânicas e de barreira de gás, que possam ser usados na indústria de alimentos. O compósito com 4% em peso de GO apresentou um aumento de 900% no módulo de Young, quando comparado ao PVA puro. Além disso, as propriedades de barreira do filme, transmissão e permeabilidade ao oxigênio, apresentaram uma redução de 59 e 69 %, respectivamente.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

O PVA em pó foi 98–99% hidrolisado, alto peso molecular, com massa molar média numérica entre 88.000 e 97.000 g/mol, de acordo com o fabricante Alfa Aesar.

A solução de hidrato de hidrazina 25% da marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA, e foi utilizada na preparação da solução na proporção 2:1 de água e hidrazina, respectivamente.

O PVC em pó foi o Norvic SP 767RA e possui massa molar média numérica entre 55.000 e 60.000 g/mol, de acordo com a Braskem, e foi fornecido pela Tiletron.

As amostras de rGO e GO foram produzidas pela pesquisadora Karolyne S., utilizando o método de Hummers.

O THF utilizado foi da marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA, com teor de pureza de 99%.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, sem nenhum tratamento prévio.

3.2 MÉTODOS: PREPARAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Todos os filmes foram preparados pela técnica de *solution casting*, no Laboratório de Eletrossíntese (LES) do DQF da UFPE. Para o filme de PVC puro pesou-se 1,50 g de PVC em pó, os quais foram adicionados lentamente em um béquer contendo 40 mL de THF. Após a adição, o sistema foi coberto com um vidro de relógio e submetido à agitação magnética, a temperatura ambiente, por 20 minutos. A solução obtida foi vertida em uma placa de Petri com 13,8 cm de diâmetro e altura de 2,3 cm e deixada à temperatura ambiente por 3 dias. O filme formado foi removido com o auxílio de uma espátula e acondicionado em um envelope de papel.

Os filmes reforçados com rGO também foram obtidos pela técnica *solution casting*, porém com a etapa adicional na metodologia, a de adição do nanomaterial carbonáceo. As massas do material carbonáceo foram calculadas com base na massa do PVC, sendo os percentuais de 0,5%, 1%, 1,5% e 2,0%. Cada massa de rGO foi adicionada à 15 mL de THF e colocada na ponta ultrassom a uma potência de 30% e pulso de 2 segundos por 30 minutos.

Após o término sonicação, a solução de rGO foi vertida no béquer contendo 25 mL da solução de PVC e deixada em agitação magnética, por 20 minutos. Em seguida a solução final foi vertida em uma placa de Petri com diâmetro de 13,8 cm e altura de 2,3 cm. A placa contendo a solução foi deixada em temperatura ambiente, por 3 dias e o filme formado foi removido com o auxílio de uma espátula e acondicionado em um envelope de papel

Para filmes de PVA puro pesou-se 4,0 g de PVA em pó em um béquer, e em seguida colocou-se 40 mL de água destilada. Após a adição da água, o sistema foi coberto com um vidro de relógio, submetido à agitação magnética a temperatura de 80 °C. O sistema ficou agitando por 25 minutos a essa temperatura. Ao término da agitação, a solução obtida foi vertida em uma placa de Petri com diâmetro de 13,8 cm e altura de 2,3 cm e deixada à temperatura ambiente até completa evaporação do solvente, em média 3 dias. O filme formado foi removido com o auxílio de uma espátula e acondicionado em um envelope de papel. Este filme foi nomeado PVA puro

Os filmes de PVA reforçados com GO reduzido com hidrazina, também foram obtidos pela técnica *solution casting*, porém, com uma etapa adicional, que foi a de adição óxido de grafeno. Essas massas foram calculadas com base na massa do PVA, sendo os percentuais de 0,5%, 1%, 1,5% e 2%.

Pesou-se as respectivas massas de óxido de grafeno (GO), adicionou-se 40 mL de água destilada e levou-se a solução ao banho ultrassom por 40 minutos. Em seguida adicionou-se 4,0 g de PVA em pó e cobriu-se o sistema com um vidro de relógio, submeteu-se o mesmo à agitação magnética e elevou-se a temperatura a 80

°C, deixando-se o mesmo agitando-se por 25 minutos. Em seguida a solução final foi vertida em uma placa de Petri com diâmetro de 13,8 cm e altura de 2,3 cm e deixada à temperatura ambiente até completa evaporação do solvente, em média por 3 dias. O filme formado foi removido com o auxílio de uma espátula e acondicionado em um envelope de papel.

Os filmes de PVA e PVA com óxido de grafeno foram submetidos à uma redução química a partir da hidrazina. Os filmes de PVA/GO, após secagem, foram retirados da placa de petri e imersos num banho de solução de água e hidrazina na proporção de 2:1, respectivamente, e deixados imersos por 10 minutos. Em seguida os filmes foram retirados e lavados com água destilada abundantemente, para retirada de resíduos, e deixados sobre uma placa de petri até completa secagem. Os filmes foram nomeados como PVA hidrazina, para o filme apenas de PVA, e PVA/GOREDcast, para os filmes compósitos.

3.3 TÉCNICAS PARA CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

Os filmes de PVA e PVC puro, bem com os compósitos de PVC/rGO, PVA/rGO, foram submetidos às seguintes análises: difratometria de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), ensaio de tração e espectroscopia de infravermelho (IR).

Para amostra em pó do rGO, as análises de espectroscopia no infravermelho foram obtidas empregando pastilha de brometo de potássio (KBr), preparadas através de compactação. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro marca Shimadzu, modelo IRTracer-100 (EN230V). Para as amostras na forma de filme de PVA e PVA hidrazina, PVC puro, PVA/GO, PVA/%GOREDcast e PVC com os diferentes percentuais de rGO, a análise foi realizada no mesmo equipamento, porém utilizou-se o acessório de reflexão total atenuada horizontal (*Horizontal Attenuated Total Reflectance* - HATR). Todas as medidas foram realizadas no

infravermelho médio com os seguintes parâmetros: faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} ; número de varreduras de 64, resolução espectral de 4 cm^{-1} .

O ensaio de difratometria de raios-X foi realizado para os filmes de PVC e PVA puro, PVC/%rGO, PVA/GOredcast, PVA, PVC e rGO em pó. O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raios-X marca Bruker, modelo D8 Advance Davinci, com ânodo de cobre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), faixa de varredura de 5 a 90°, voltagem 4 KV, corrente 40 mA, filtro de níquel, passo de 0,02° s^{-1} .

Os testes termogravimétricos foram realizados nas amostras de pó do rGO, filmes de PVC, PVA hidrazina, bem como os filmes de PVC/%rGO e PVA/%, foram submetidos a para obtenção das faixas de perda de massa. Foi utilizado um analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50H. Os testes foram realizados no LANDFOTON-DQF com taxa de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL/min em uma faixa de temperatura de 0 a 800 °C. Através das curvas de TGA e DTA determinou-se graficamente as temperaturas de início e de término de cada do evento térmico registrado.

Os ensaios mecânicos dos filmes foram realizados no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização, utilizando a máquina universal, marca EMIC, modelo DL-500MF, seguindo a norma ASTM D-882, a temperatura ambiente e sem controle de umidade, nas seguintes condições: velocidade da garra = 10 mm/min; distância inicial entre as garras = 40 mm. As dimensões do corpo de prova foram 2,5 mm de largura e 7,5 mm de comprimento.

Os ensaios de tração foram feitos em quintuplicata nas amostras de filme de PVC puro e PVC com os diferentes percentuais de rGO e em quadruplicata nas amostras de PVA e PVA com diferentes percentuais de GO reduzido com hidrazina. As propriedades estudadas foram limite de resistência à tração na força máxima, deformação específica e módulo de Young ou elasticidade.

Foi realizado o teste de Duncan para avaliar as diferenças estatísticas entre os valores dos ensaios mecânicos de tração. Os valores dos testes encontram-se no Anexo I.

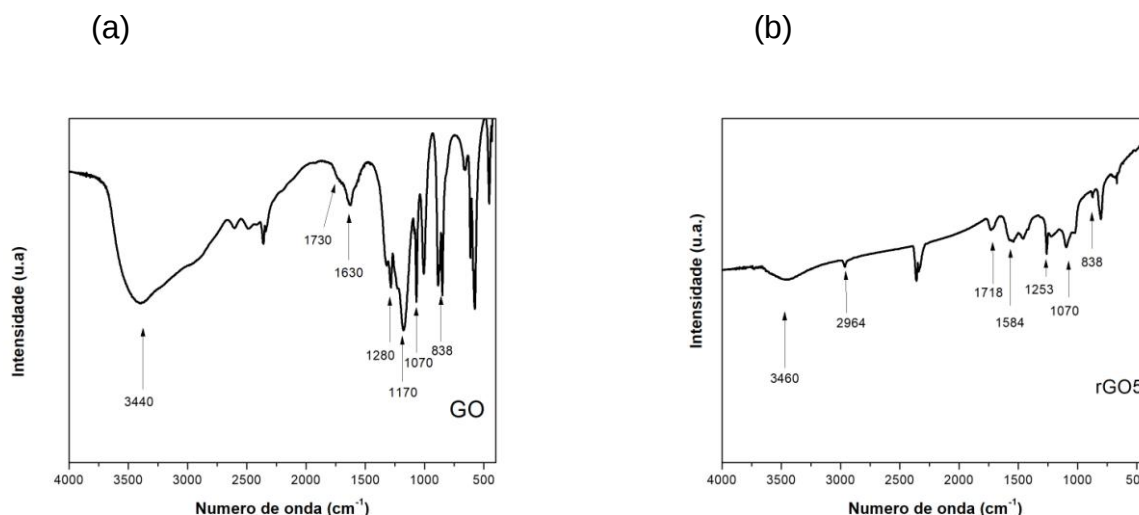
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE PVC E PVA

4.1.1 Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR)

No intuito de determinar alguns grupos funcionais presentes no GO e no rGO utilizados nos compósitos, obteve-se espectro de FTIR (Figura 5), cujas principais bandas encontram-se na Tabela 1.

Figura 5: Espectro de infravermelho do pó de (a) GO e (b) rGO.



O processo de oxidação introduz grupos oxigenados ao material. No espectro do GO, Figura 5(a), identificou-se uma banda larga em torno de 3440 cm⁻¹ (estiramento O-H), referente às hidroxilas das moléculas de água adsorvida. (WANG *et al.*, 2011c). A banda discreta em 1730 cm⁻¹ (estiramento C=O) indica a presença de grupos carboxílicos (DESHMUKH; KHATAKE; JOSHI, 2013). A banda em 1630 cm⁻¹, segundo SANTOS (2012), pode indicar domínios grafíticos não oxidados e a presença de grupos ésteres. Porém, ainda há dúvidas quanto a atribuição dessa banda. As bandas em torno de 1280 cm⁻¹ e 1170 cm⁻¹ (estiramento de C-O-C)

indicam a presença de grupos epóxidos e a banda em 1070 cm^{-1} (estiramento de C-OH) indicando a presença de grupos ésteres ou álcoois secundários. Por fim a banda em 838 cm^{-1} (estiramento de C-O). Essas bandas apresentadas são características do GO (CHENG-AN et al., 2017; DOMINGUES, 2013; KONIOS et al., 2014).

Tabela 1: Associações de bandas do espectro do GO.

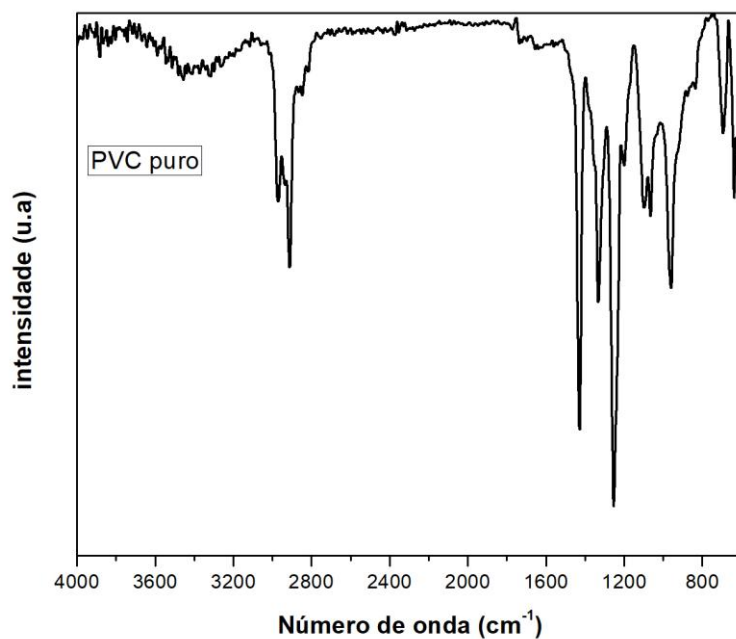
Número de onda (cm^{-1})	Modo vibracional
3440	Estiramento de hidroxilas e água adsorvida
1730	Estiramento C=O
1630	Estiramento de ligações C=C
1280, 1170	Estiramento da ligação C-O-C
1070	Estiramento da ligação C-O de álcoois secundários
838	Estiramento simétrico C-O

Para o rGO, Figura 5 (b), pode-se observar a presença de bandas semelhantes às bandas encontradas no GO. As bandas em 3460 cm^{-1} (vibração O-H), em 1070 cm^{-1} (estiramento C-O), em 1253 cm^{-1} (estiramento C-O-C), em 838 cm^{-1} (estiramento C-O) e 1718 cm^{-1} , (estiramento C=O), indicam que ainda há presença de grupos oxigenados (FENG et al., 2013). A remoção de grupos, contendo oxigênio, durante a redução, pode ser responsável pela diminuição da intensidade de algumas bandas. Porém não se pode afirmar que houve a redução efetiva a partir da intensidade dessas bandas, uma vez que o ensaio de FTIR foi de caráter qualitativo. As bandas nas regiões de 2964 cm^{-1} (estiramento C-H em CH_3), e 1584 cm^{-1} (vibrações da ligação C=C), sugerem a recuperação da estrutura gráfica do material. Essas bandas não são observadas no espectro do GO, o que sugere a redução do material. (FERNANDES, 2013; NETO, 2014; WANG et al., 2011c).

A Figura 6 apresenta o espectro de infravermelho, feita por ATR, do filme de PVC puro. Observou-se bandas características do PVC, já apresentadas na literatura. A banda em 3440 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupo hidroxila.

Esse grupo não é comum no PVC, porém pode ter sido proveniente de impurezas adquiridas no processo de síntese do filme, ou até mesmo da umidade da amostra (ARAÚJO, 2016).

Figura 6: Espectro de infravermelho médio do filme de PVC puro.



Na Tabela 2 estão apresentadas as principais bandas encontradas no espectro do filme de PVC puro. Essas atribuições foram feitas conforme a literatura (HASAN; BANERJEE; LEE, 2015; HU *et al.*, 2014; NETO, 2014; SURUDŽIĆ *et al.*, 2016).

Tabela 2: Associações do espectro FTIR para o PVC puro.

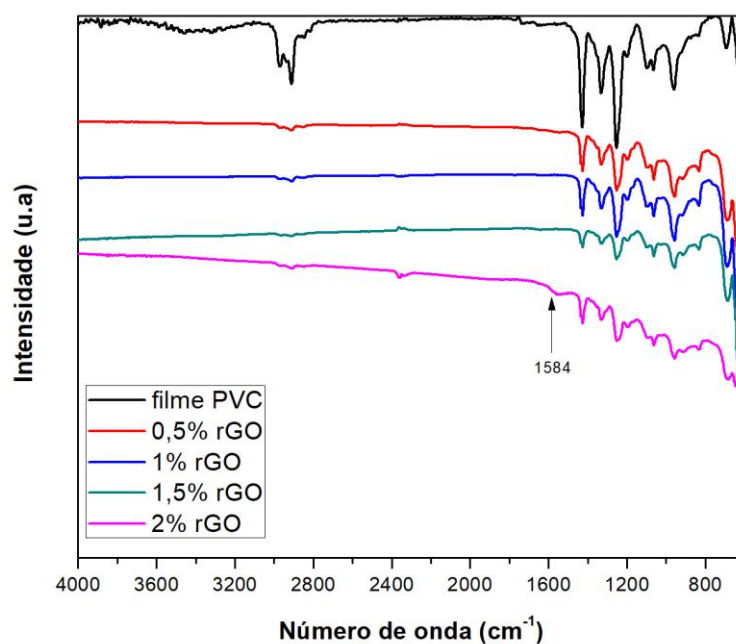
Número de onda (cm ⁻¹)	Representação simbólica	Modo vibracional
3440	ν (O-H)	Estiramento de hidroxilas e água adsorvida
2972	ν (CH ₃)	Estiramento assimétrico de ligações C-H em CH ₃
2926	ν_a (CH ₂)	Estiramento assimétrico de ligações C-H em CH ₂
2848	ν_s (CH ₂)	Estiramento simétrico de ligações C-H em CH ₂
2818	ν (CH ₃)	Estiramento do grupo metil (em fase)
1635	ν (C = C)	Estiramento de ligações C=C
1433	δ_s (CH ₂)	Deformação simétrica no plano (<i>scissoring</i>) do grupo metileno
1324 e 1254	δ (CH)	Dobramento do grupo metil
1142	ν (C–C)	Estiramento do C-C
1103,953, 921	ν (C–C)	Estiramento simétrico da ligação C - C
835	ρ (CH ₂)	Deformação assimétrica no plano (<i>rocking</i>) do grupo metileno
695	ν (C – Cl)	Estiramento da ligação C – Cl (conformacional)
637	ν (C – Cl)	Estiramento da ligação C – Cl (atático)

O estiramento da ligação C–Cl pode aparecer nas faixas de 800 a 500 cm⁻¹ e possui algumas características particulares. A banda em torno de 695 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento conformacional, pois o mesmo é sensível às variações das conformações que a cadeia polimérica pode adquirir. Já a banda em torno de 637 cm⁻¹ é referente às longas sequências sindiotáticas presentes na cadeia (GONZALEZ; MUGICA; FERNANDEZ-BERRIDI, 2006).

A Figura 7 apresenta o espectro de FTIR do PVC/rGO, obtido por ATR, com diferentes percentuais de carga. A banda em torno de 3340 cm⁻¹, referente ao grupo hidroxila, desapareceu nos filmes compósitos, o que pode indicar a remoção da

água na evaporação do solvente (HASAN; BANERJEE; LEE, 2015). Foi observado o surgimento de uma banda em torno de 1584 cm^{-1} (estiramento C=C) no compósito de 2% rGO, a qual também foi observada no espectro do rGO em pó (Figura 5 b). Pode-se ainda notar que com o aumento da carga de rGO, a banda em 1104 cm^{-1} (estiramento C-C) apresentou uma redução, enquanto a banda em 1061 cm^{-1} (estiramento C-O), apresentou um discreto aumento nas intensidades. Essas observações sugerem que houve incorporação do rGO à matriz polimérica, principalmente na matriz com maior percentual de carga.

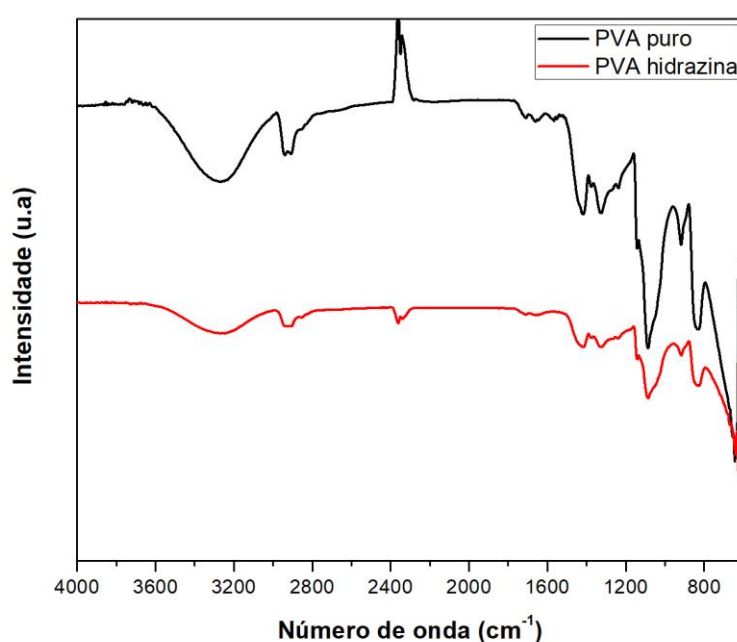
Figura 7: Espectro de FTIR referente aos compósitos PVC/rGO.



De forma geral observou-se que bandas nos filmes compósitos encontram-se praticamente na mesma região das bandas apresentadas no filme de PVC puro. A partir disto, sugere-se que as quantidades de rGO testadas podem não ter sido suficientes para serem mostradas no espectro. Devido a isso, as bandas do PVC sobrepuseram-se às bandas do rGO. (HASAN; BANERJEE; LEE, 2015).

Foram realizadas análises de infravermelho com ATR para o PVA, PVA reduzido com hidrazina e seus compósitos. A Figura 8 mostra os espectros do filme de PVA puro e PVA reduzido com hidrazina.

Figura 8: Espectro FTIR do filme de PVA puro e PVA reduzido com hidrazina.



Foi observado que após a redução não houve mudanças significativas nas posições das bandas referentes aos grupos funcionais presentes no PVA. As bandas características do PVA estão mostradas na Tabela 3.

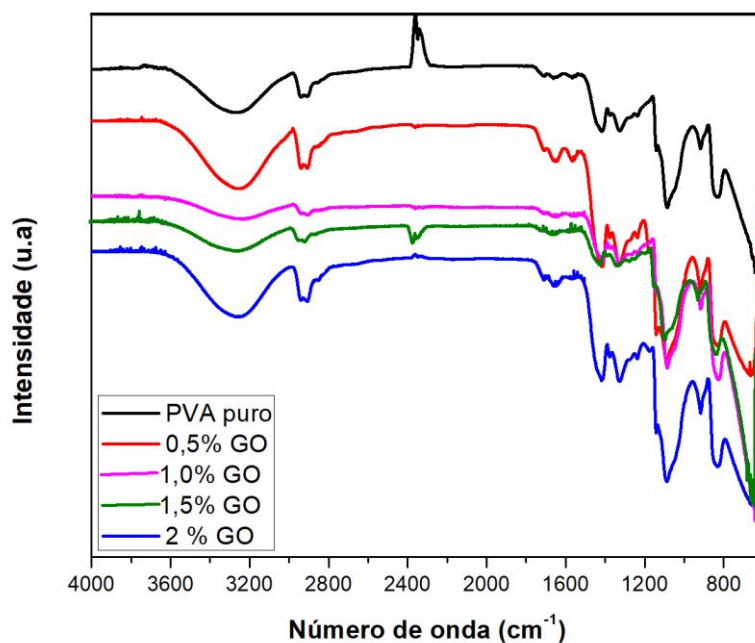
Tabela 3: Associações do espectro do PVA puro.

Número de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional
3260	Estiramento de hidroxilas e água adsorvida
2925 - 2912	Estiramento de ligações C-H em CH ₂ e CH ₃
1416	Deformação simétrica no plano (<i>scissoring</i>) do grupo CH ₂
1326	Dobramento do grupo CH
1142	Estiramento da ligação C-C
1087	Estiramento da ligação C-O de álcoois secundários

Pode-se observar a presença de bandas na região de 3260 cm^{-1} está relacionado ao estiramento O-H das ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, que é típico do PVA, e bandas em 2925 e 2912 cm^{-1} (estiramento C-H em alcanos), estão relacionadas a cadeia polimérica (SADAHIRA, 2007). As bandas em 1416 e 1326 cm^{-1} referem-se ao acoplamento da vibração no plano O-H com vibrações de relaxação C-H. Em 1142 cm^{-1} tem-se o pico discreto referente ao alongamento simétrico C-C e em 1087 cm^{-1} o estiramento de C-O de álcoois secundários (ALI; ALI; HOSAM, 2009; SURUDŽIĆ *et al.*, 2016).

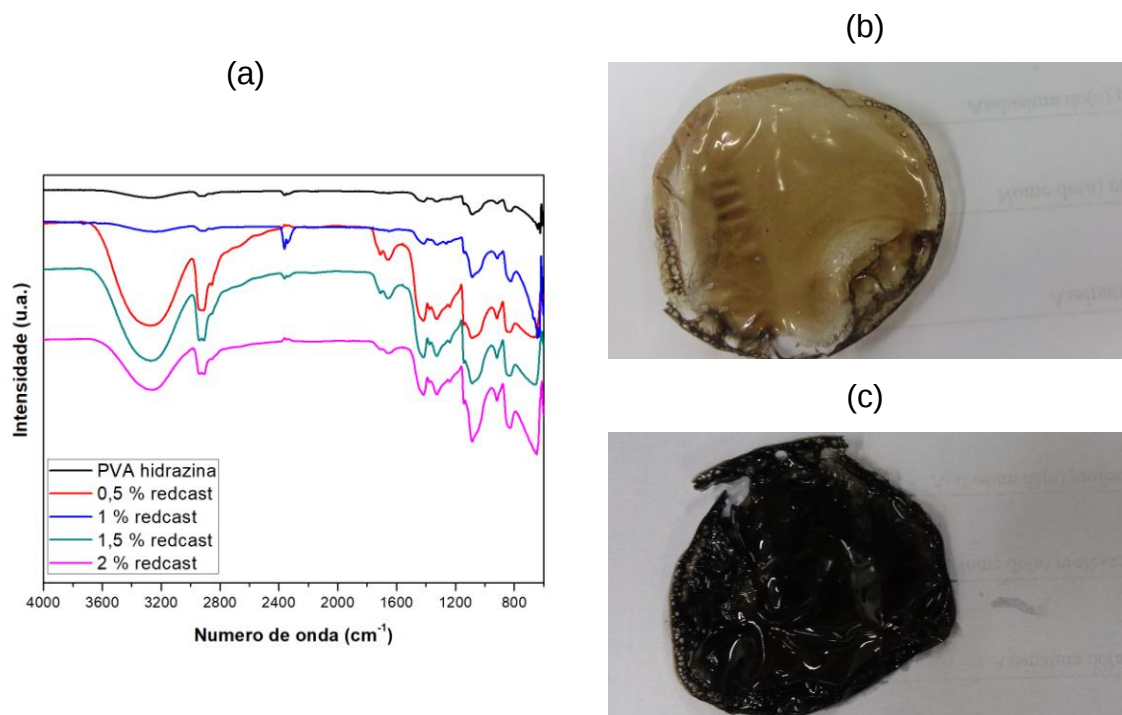
Na Figura 9 estão mostrados os espectros para os filmes de PVA de 0,5% a 2% de GO, obtidos por ATR. Observou-se que as bandas e picos que aparecem nos compósitos são as mesmas em relação ao espectro de FTIR do PVA puro. A partir dessa observação verificou-se que as bandas do PVA sobrepuseram-se às bandas do GO (Figura 5(a)). Pode-se inferir que a incorporação do GO não pode ser evidenciada apenas com o espectro do infravermelho, uma vez que as bandas presentes nos compósitos encontram-se na mesma região do filme de PVA puro.

Figura 9: Espectros de infravermelho dos filmes compósitos de PVA /GO.



A fim de evidenciar se houve redução do GO para rGO na matriz de PVA, obteve-se espectros FTIR e imagens por fotografia dos filmes compósitos PVA e dos compósitos de PVA com diferentes percentuais de GO, ambos após a redução com hidrazina. Estes resultados estão mostrados na Figura 10. Nas Figuras 10(b) e 10(c) é possível perceber que houve mudança na coloração do filme de PVA/0,5% GO de marrom para preto, após o filme ter passado pelo banho de imersão com hidrazina. Essa mudança sugere uma redução do GO para rGO no filme de PVA.

Figura 10: (a) Espectro de FTIR dos filmes de PVA hidrazina e compósitos PVA/GOredcast, (b) filme PVA/GO e (c) PVA/0,5% GOredcast



A partir da Figura 10(a) observou-se que quando comparado com filme de PVA hidrazina, algumas bandas dos filmes compósitos tiveram um aumento na intensidade. Segundo Surudzic *et al.* (2016), o aumento da intensidade das bandas em 1420 cm^{-1} (acoplamento da vibração OH no plano com vibrações de C-H), sugere o estabelecimento de interações de ligações de hidrogênio entre os grupos OH do PVA e grupos contendo oxigênio do GO reduzido. O mesmo aconteceu com as bandas em 3260 cm^{-1} (estiramento O-H), 2925 cm^{-1} (estiramento C-H) e 1084 cm^{-1} (estiramento C-O). Com base nessa observação, sugere-se interações entre os grupos OH do GO e a matriz polimérica (FENG *et al.*, 2013). Porém, não foi possível evidenciar a redução do GO para rGO.

Por outro lado, comparando-se as intensidades dos picos de alongamento C-O (1100 cm^{-1}) entre os filmes compósitos PVA/GOredcast, observa-se uma aumento dessa intensidade com o aumento da carga de GO, sugerindo interações entre a matriz PVA e o GO reduzido (WANG *et al.*, 2011a).

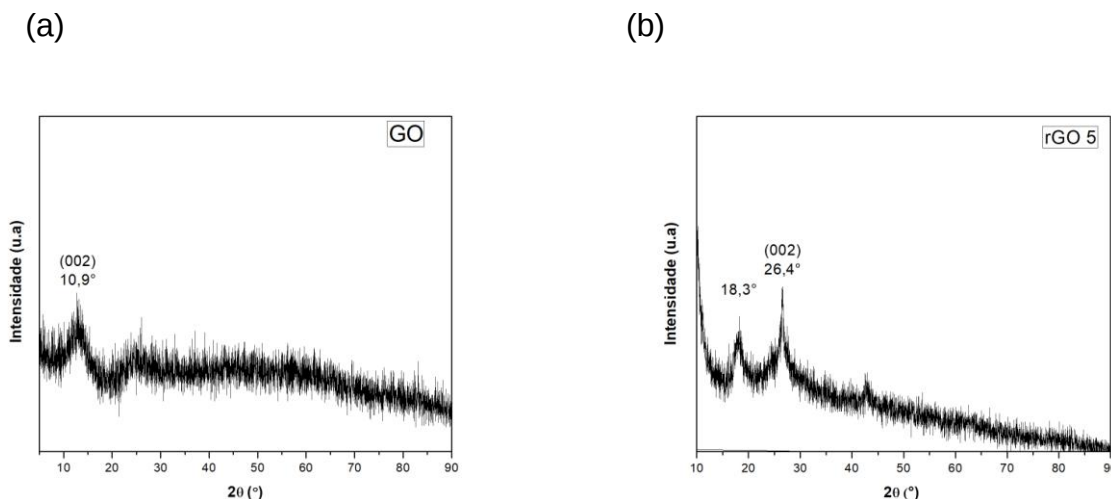
O compósito PVA /1,0% GOredcast não seguiu a tendência de comportamento dos demais compósitos. Observou-se que a intensidade da banda em 3260 cm^{-1} foi relativamente baixa, quando comparada com a dos demais. Com base nessa observação foi constatado que esta amostra deverá ser repetida, a fim de excluir a possibilidade de erro no procedimento de obtenção do filme (tempo de redução com hidrazina, percentual de carga, tempo de secagem, etc) afetando a análise.

4.1.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Segundo Stobinski *et al* (2014), no padrão do DRX do grafite os picos (002) e (004) são evidentes. Estes picos são bem definidos, indicando que o material é cristalino, e estão localizados aproximadamente em $26,5^\circ$ e $55,5^\circ$.

A Figura 11 mostra o difratogramade raios-X do pó do rGO e do GO, materiais utilizados nos filmes compósitos de PVC e PVA, respectivamente. No GO (Figura 11(a)), a presença do pico em torno de 11° mostra que houve um deslocamento do plano (002) para ângulos menores, que no grafite encontrava-se em $26,5^\circ$. Esse comportamento sugere a presença de grupos oxigenados e de moléculas de água entre as camadas, aumentando a distância entre as mesmas, evidenciando a oxidação do grafite (NETO, 2014). Por outro lado, a banda em torno de 25° , região do plano (002) do grafite, indica que não houve conversão total do grafite em óxido de grafeno (KONIOS *et al.*, 2014).

Figura 11: Difratogramas de raios-X obtidos a partir do pó (a)GO e (b) rGO



No rGO foram observados picos com baixa intensidade e alargados em 2θ 26,4 e 43° . O pico alargado em torno de $26,4^\circ$ sugere que houve deslocamento de parte do plano (002) para ângulos maiores. A distância interplanar calculada para esse pico em $26,4^\circ$ foi de $3,37 \text{ \AA}$ e está coerente com relação ao valor reportado na literatura, que é em torno de $3,8 \text{ \AA}$ (KONIOS *et al.*, 2014). A partir dessas observações, sugere-se que o grafite oxidado foi convertido em óxido de grafeno reduzido. Porém, ficou evidenciado que parte dos grupos oxigenados do óxido de grafeno não foram removidos. Parte do pico (002) não sofreu deslocamento, indicando a presença de grupos oxigenados remanescentes. Este fato está evidenciado no pico em 18° , que fica na região entre o pico do GO (11°) e o pico do rGO ($26,4^\circ$) (MENG; PARK, 2012).

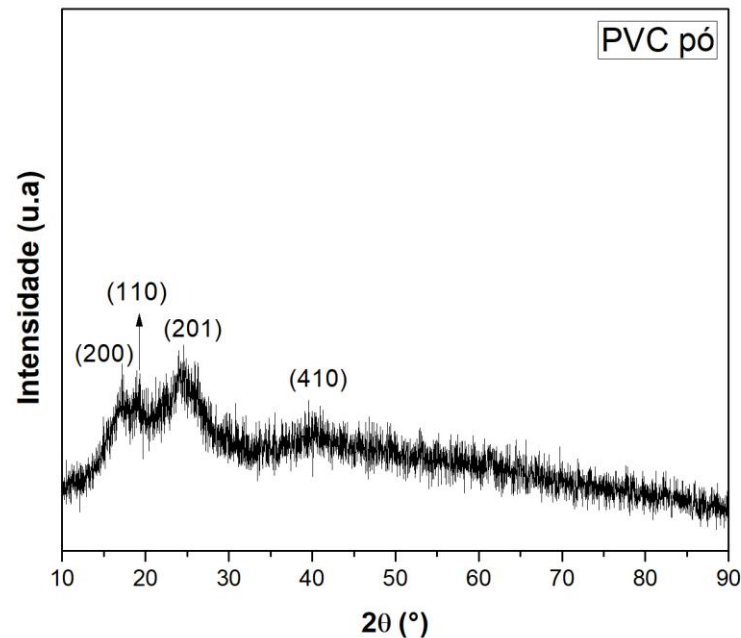
Ainda na Figura 11(b), observa-se que o pico em $26,4^\circ$ está próximo à região do plano (002) do grafite puro, e o pico em 43° referente ao plano (100). Essa observação sugere a restauração da estrutura gráfica do material (NETO, 2014). Geralmente, no óxido de grafeno reduzido os picos são mais alargados, com distâncias interplanares maiores e com empacotamento de camadas menor, quando

comparados com o grafite (GARCIA, 2016; ZHU *et al.*, 2010). Segundo Li *et al.* (2010) e Stobinski *et al.* (2014) o pico em torno de 43° indica a ordem de alcance de empilhamento das camadas. Na Figura 11(b) é possível perceber o aparecimento desse pico no difratograma do rGO, indicando que essa estrutura foi recuperada.

Correlacionando os dados do DRX com os espectros de infravermelho (Figura 5(a) e (b)), pode-se sugerir que a estrutura gráfica do rGO foi recuperada, uma vez que a banda em 1584 cm^{-1} confirma a ligação C=C. O pico de DRX em torno $26,4^\circ$ confirma a presença do óxido de grafeno reduzido (rGO). As bandas em 3360, 1070, 1253 e 1718 cm^{-1} , confirmam a presença de grupos oxigenados remanescentes. Essas observações indicam a conversão incompleta do GO em rGO.

Na Figura 12 é mostrado o difratograma de raios-X referente à amostra de PVC em pó. Observou-se um halo entre 17° e 30° , indicando um material com características majoritariamente amorfas (baixa cristalinidade) se comparado com o grafite, por exemplo. Os picos discretos observados em torno de 2θ 17, 19, 24 e 40° já foram reportados na literatura por Araújo (2016) e Farfán Del Carpio (2009), e se referem aos planos (200), (110), (201) e (410), respectivamente (KIM; GILBERT, 2004). Essa baixa cristalinidade já é esperada, uma vez que o PVC comercial tem cristalinidade entre 7 e 20% (ENDO, 2002).

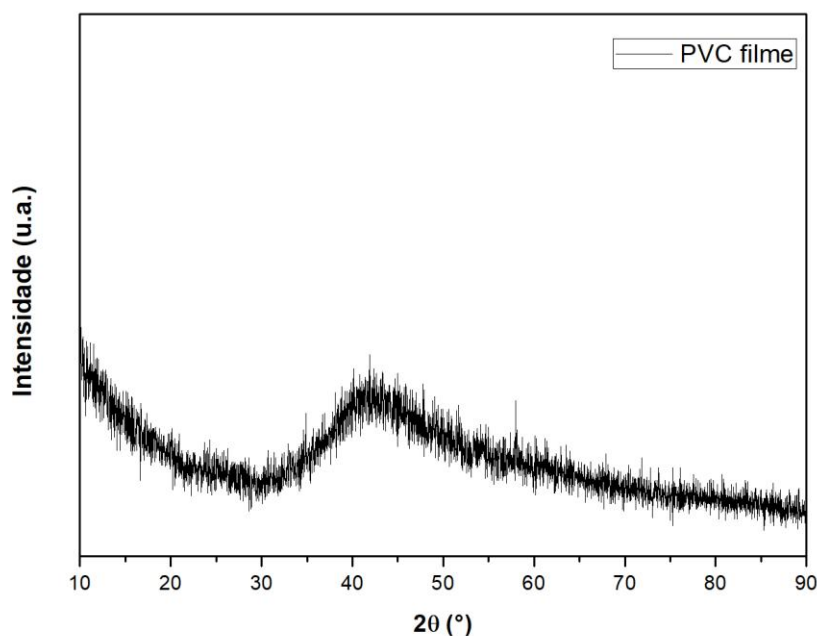
Figura 12: Difratoograma de raios-X da amostra de PVC em pó



Segundo Brunner (1972), existem algumas considerações para essa baixa cristalinidade observada no DRX do PVC, por exemplo, apenas cadeias sindiotáticas e atáticas contribuem para o halo amorfo. Além disso, a célula unitária do PVC é ortorrômbica e as bandas (110) e (200) são as mais utilizadas para determinar a cristalinidade do PVC.

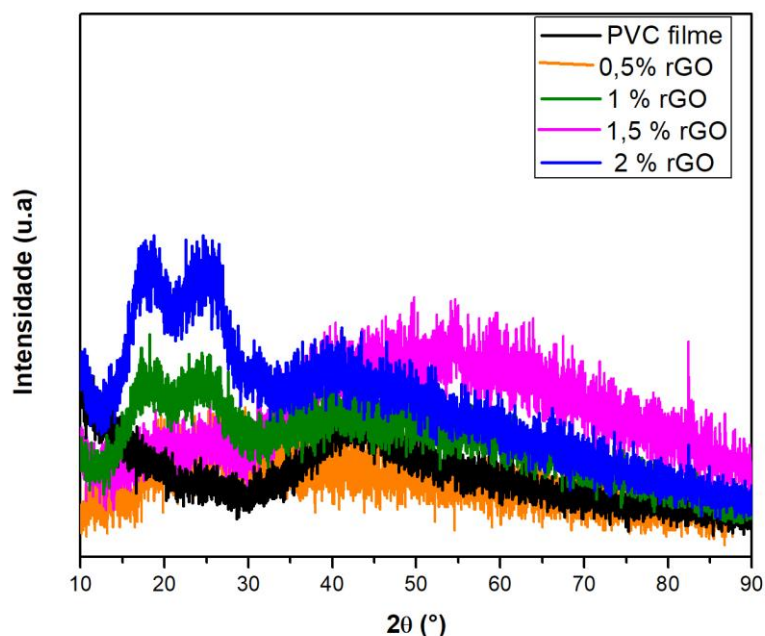
Na Figura 13 é mostrado o DRX do filme de PVC na forma de filme. Observou-se que os picos de menor intensidade não aparecem mais e surgiu um halo amorfo na região de 35 a 50 °. Sugere-se que como o processo de evaporação do solvente acontece de forma rápida, não há tempo para reorganização das cadeias poliméricas, causando uma leve desordem na estrutura, consequentemente reduzindo as regiões cristalinas (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Figura 13: Difratoograma de raios-X do filme de PVC puro.



Na Figura 14 são mostrados os difratogramas dos filmes compósitos com 0,5, 1, 1,5 e 2% de rGO. Comparando-se com o difratograma do PVC observou-se que o halo amorfo referente ao PVC é mais evidente, e que não houve deslocamento desse halo. O compósito PVC/1,5% rGO não seguiu a mesma tendência, apresentando um deslocamento do halo para 55 ° (2θ). Esse comportamento pode indicar que houve um aumento na distância do plano (410) do polímero. Sugere-se que esse comportamento indica a incorporação do rGO à matriz polimérica, uma vez que, segundo Hasan; Banerjee; Lee (2015), as partículas podem ficar entre as cadeias, podendo direcionar o movimento das mesmas e conferir uma certa cristalinidade ao PVC.

Figura 14: Difratogramas de raios-X dos filmes compósitos de PVC/rGO.



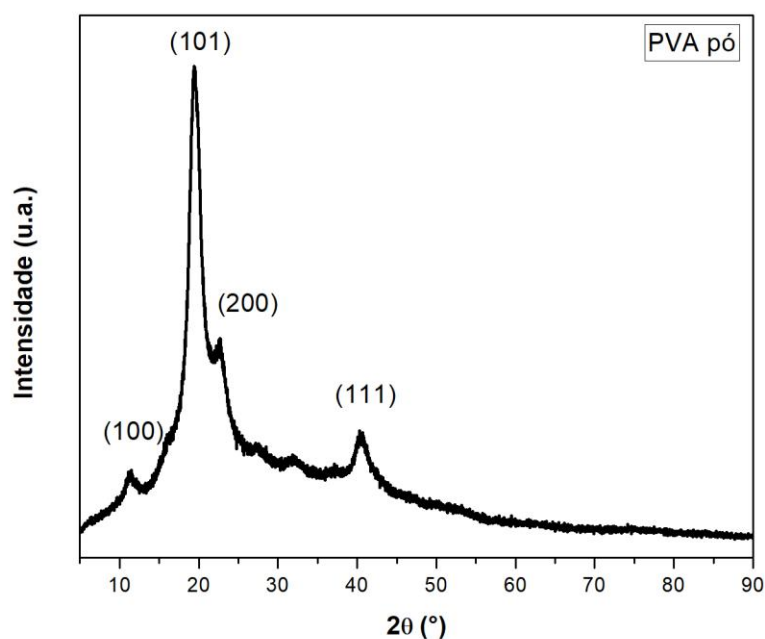
Por se tratar de um polímero com características amorfas, o halo amorfo se sobrepõe às bandas do rGO em compósitos com menor percentual de carga. Apesar disso, foi possível perceber o aparecimento de picos em $2\theta = 18$ e 25° nos compósitos, cujas intensidades variam de acordo com o percentual de rGO presente (HASAN; LEE, 2014). Estes picos estão próximos à região do pico encontrado no difratograma rGO, o que sugere que houve incorporação do mesmo nos compósitos, independente do percentual adicionado (HASAN; BANERJEE; LEE, 2015).

É possível perceber, ainda na Figura 14, que o compósito com 0,5% rGO não mostrou aumento na intensidade dos picos e que o compósito com 1,5% rGO apresentou um aumento menor quando comparado com o de 1%. Pode-se atribuir esse comportamento à não homogeneidade na dispersão das cargas, prevalecendo a parte amorfa do polímero durante a análise.

Na Figura 15 está mostrado o difratograma para o PVA em pó. Observou-se um pico intenso na região em torno de $19,4^\circ$ referente ao plano (101) que indica tratar-

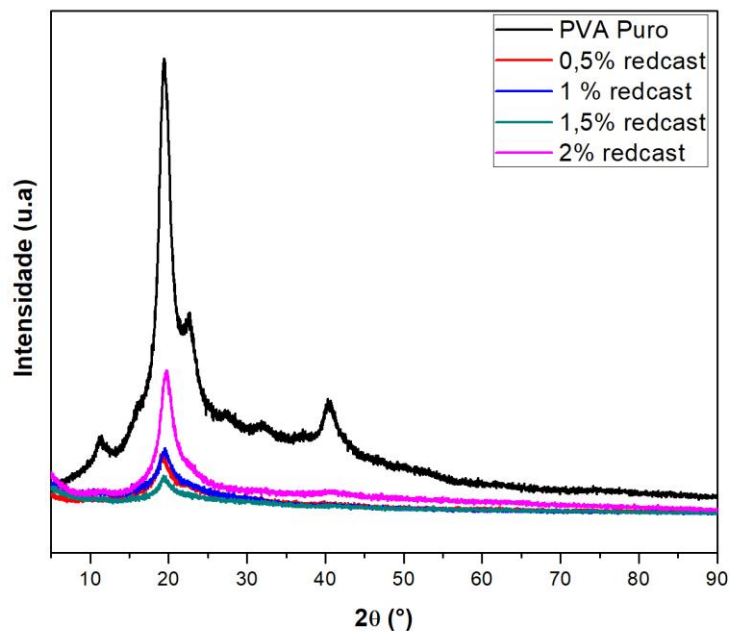
se de um polímero com estrutura semi-cristalina (SURUDŽIĆ *et al.*, 2016). Também foram observadas bandas em $22,6^\circ$ e $40,3^\circ$ referentes aos planos (200) e (111), respectivamente (MINUS; CHAE; KUMAR, 2006).

Figura 15: Difratograma do PVA em pó.



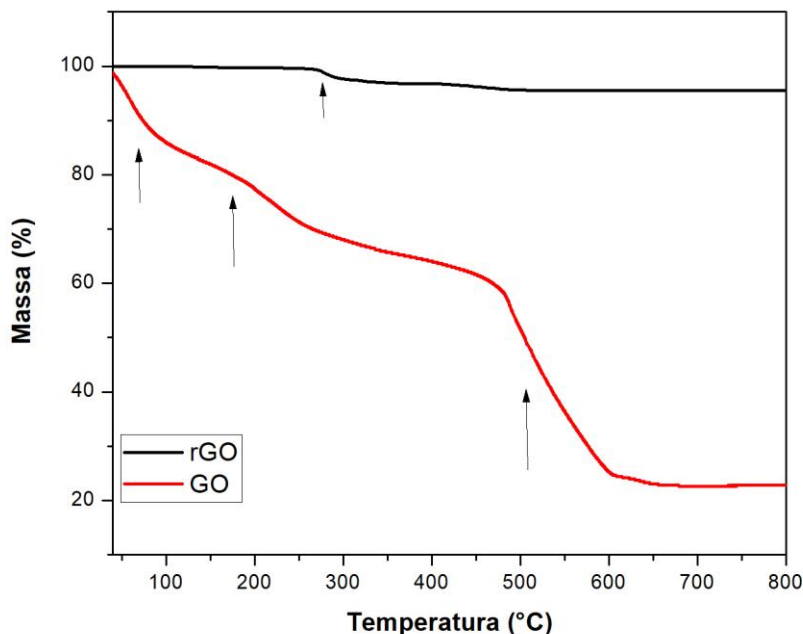
A Figura 16 apresenta o DRX dos filmes compósitos de PVA/% GOredcast. Observou-se que os filmes compósitos PVA/GOredcast apresentaram apenas um pico em $19,8^\circ$. Comparando-se os difratogramas dos compósitos com os difratogramas do PVA puro (Figura 15), GO e rGO (Figura 11(a) e (b)), observa-se que apenas o pico em $19,8^\circ$, referente ao PVA, é evidente. Segundo Xu *et al.* (2009) e Wang *et al.* (2011), esse resultado sugere que houve uniformidade na dispersão da carga na matriz, e a estrutura cristalina foi pouco afetada pela incorporação do GO, mesmo após redução.

Figura 16: Difratrograma de raios-X dos filmes compósitos PVA/Goredcast.



4.1.3 *Análise termogravimétrica (TGA)*

A Figura 17 mostra as curvas de TGA para o rGO e o GO, materiais utilizados nos compósitos de PVC e PVA, respectivamente.

Figura 17: Curvas de TGA do GO e rGO.

Observou-se para o GO uma perda de cerca de 10% em massa até 150 °C, que pode ser atribuída à liberação de água absorvida. A segunda perda, cerca de 18%, acontece entre 150 e 240 °C, e ainda pode ser atribuída à água e ao início da degradação do óxido, ou seja, eliminação de grupamentos hidroxilas, carboxila e epóxidos de superfície (DOMINGUES, 2013; MACEDO, 2011). Na faixa de 450 a 600 °C acontece uma acentuada perda de massa, cerca de 40%, que pode ser associada à degradação da amostra e decomposição dos demais grupos oxigenados presentes no composto (KONIOS *et al.*, 2014; REN *et al.*, 2011). Estes grupos oxigenados contendo carbonilas, hidroxilas e epóxidos não são termicamente estáveis e podem ser liberados nesta faixa de temperatura (CHEN *et al.*, 2015b).

O rGO apresentou uma melhor estabilidade térmica, quando comparado ao GO. Observou-se que o rGO apresentou uma discreta perda de massa entre 270 e 300 °C, e depois manteve-se estável. De acordo com Konios *et al.* (2014), a perda pode estar associada aos grupos oxigenados remanescentes da redução, e equivale

a cerca de 3%. Outros autores encontram uma estabilidade parecida para o rGO, com início de degradação da amostra a partir 700°C. Neste caso a análise será repetida para eliminação de possíveis erros (DOMINGUES, 2013; NETO, 2014).

Correlacionando estes resultados com os espectros de infravermelho e com os difratogramas de raios-X dos respectivos materiais, observou-se a presença de grupos oxigenados em maior quantidade no GO, como esperado. Para o rGO observou-se grupos oxigenados remanescentes, mesmo após redução.

A Figura 18 mostra as curvas de TGA e DTG do filme de PVC. Observa-se que há uma perda inicial entre 150 e 200 °C, cerca de 5%, que é atribuída à liberação de água e solventes remanescentes. Em seguida são observados dois estágios de processo de degradação, cujas temperaturas estão mostradas na Tabela 4.

Figura 18: Curvas de TGA e DTG referentes ao filme de PVC.

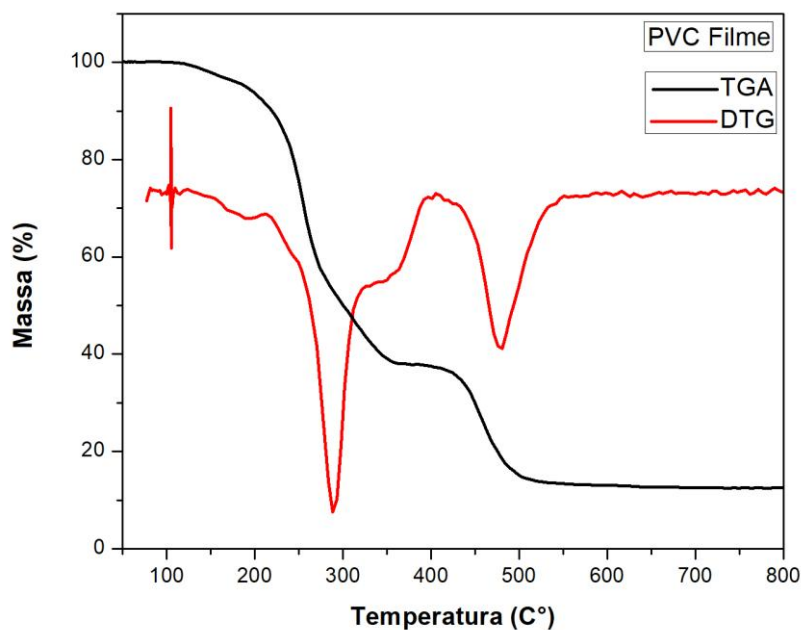
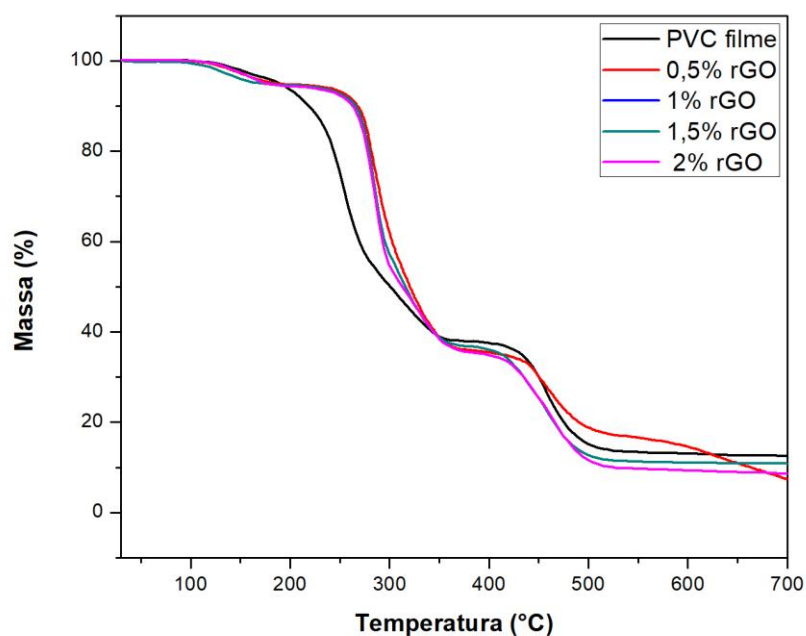


Tabela 4: Temperaturas de início e término dos processos térmicos do filme de PVC puro.

Discriminação do evento	T(°C)
Início do primeiro processo de degradação	223
Término do primeiro processo de degradação	340
Início do segundo processo de degradação	428
Término do segundo processo de degradação	544

Observaram-se duas perdas de massas, que são atribuídas aos processos de degradação do PVC. A degradação do PVC ocorre na faixa de 200 a 400 °C, sendo que a primeira perda, em torno de 250 °C, corresponde a aproximadamente 57% em massa (SANTOS, 2015). Em 350 °C, a quantidade de cloro presente em resíduos de PVC é inferior a 0,1%. A segunda degradação, cuja perda é de 25%, ocorre em torno de 400-550 °C e corresponde à degradação da cadeia polimérica remanescente (ZEVENHOVEN; AXELSEN; HUPA, 2002).

A Figura 19 mostra as curvas de TGA dos filmes compósitos de PVC/rGO. Observou-se que tanto o PVC puro como os compósitos apresentam dois estágios de decomposição. O evento que ocorre antes das duas maiores perdas de massa, pode ser atribuído à presença de água adsorvida pela umidade, durante a secagem do filme.

Figura 19: Curva de TGA dos filmes compósitos de PVC/%rGO.

A Tabela 5 mostra o início e término dos eventos dos compósitos e do filme de PVC puro.

Tabela 5: Temperaturas de início e término dos processos térmicos dos filmes compósitos de PVC.

Evento térmico	Temperaturas (°C)				
	PVC Puro	rGO	rGO	rGO	rGO
		0,5%	1%	1,5%	2%
Início do 1° processo de degradação	223	233	226	229	230
Término do 1° processo de degradação	340	334	330	330	332
Início do 2° processo de degradação	428	425	428	428	398
Término do 2° processo de degradação	544	517	521	527	511

A partir da Tabela 5 observou-se que as temperaturas de início do 1º processo de degradação (desidrocloração), foram maiores para os compósitos. Os compósitos 0,5 e 2 %, apresentaram um aumento de cerca de 10 e 7 °C, respectivamente, quando comparados com PVC puro. Já os compósitos de 1 e 1,5% apresentaram uma diferença de 3 e 6 °C, respectivamente. Por outro lado, as temperaturas do fim do 1º processo e de início do 2º processo (degradação da cadeia) apresentaram valores praticamente iguais ou menores nos compósitos, quando comparados ao PVC puro.

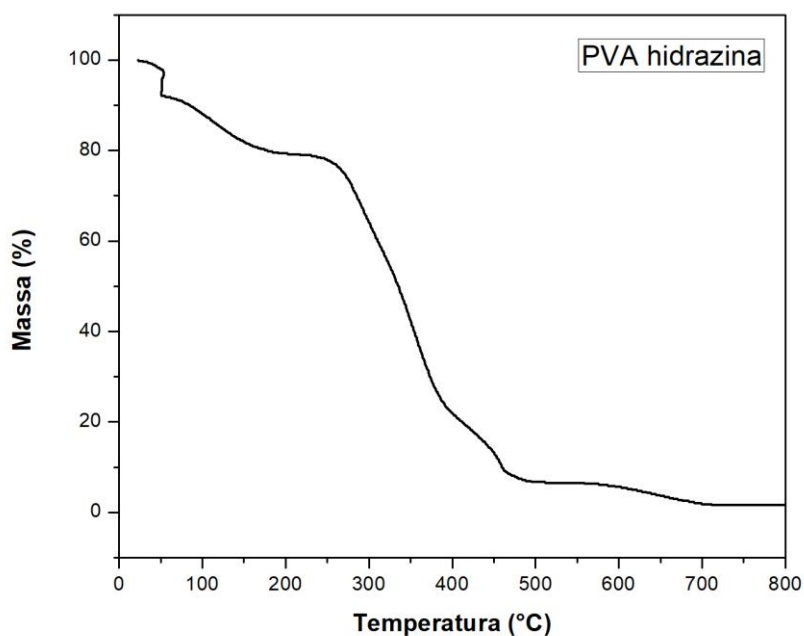
Segundo Deshmukh e Joshi (2014), a mudança na temperatura de início do primeiro processo de degradação, em todos os compósitos, pode ser atribuída à interação entre a carga adicionada e a matriz polimérica. Porém, os flocos de rGO atuam como partículas de reforço e podem atrair o cloro. Desta forma, as ligações C-Cl são enfraquecidas nesta temperatura, podendo antecipar o fim da desidrocloração nos compósitos (HASAN; LEE, 2014). Esse fato explica as temperaturas de fim da desidrocloração serem menores nos compósitos, quando comparados ao PVC puro. Além do mais, o primeiro processo de degradação também está atribuído à liberação do oxigênio remanescente do rGO, podendo acontecer em temperaturas menores (VADUKUMPULLY *et al.*, 2011).

De acordo com Vadukumpully *et al* (2011), no segundo processo de degradação há a formação de compostos aromáticos voláteis e resíduo carbonoso estável. Observou-se que a temperatura de início de degradação da cadeia foi praticamente a mesma ou menor nos compósitos quando comparados com o PVC puro. Esta observação sugere que a adição do rGO não teve influência significativa nesse processo. O compósito 2% rGO apresentou uma maior diferença de temperatura nesse processo. Esse fato pode ser atribuído à dispersão não homogênea da carga na matriz, uma vez que quanto maior o percentual, mais difícil a dispersão (WANG *et al.*, 2015b).

Apesar do percentual de resíduo de carbono não ter sido alterado de forma significativa, a temperatura do fim do segundo processo de degradação foi menor em todos os compósitos. Essa observação também está associada à dispersão não homogênea do rGO na matriz. (WANG *et al.*, 2015b).

A curva de TGA também foi feita para o PVA e os compósitos PVA/GO reduzidos com hidrazina. A Figura 20 apresenta a curva para o PVA reduzido com hidrazina.

Figura 20: Curva de TGA referentes ao filme de PVA reduzido com hidrazina.



O PVA hidrazina apresentou dois processos de decomposição, cujas temperaturas de início e fim estão mostradas na Tabela 6. Ambos os processos se referem à degradação do polímero.

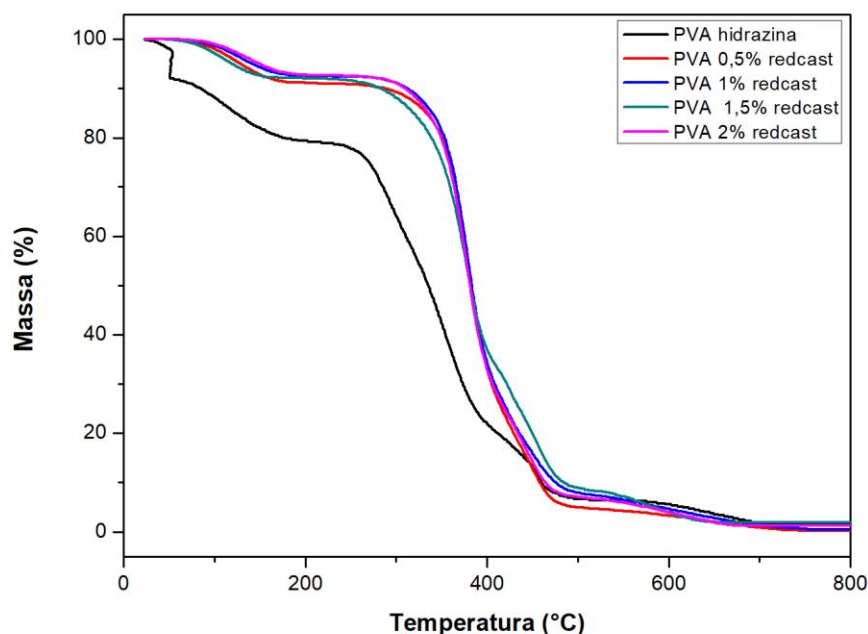
Tabela 6: Temperaturas de início e término dos processos térmicos do filme de PVA reduzido com hidrazina.

Discriminação do evento	T(°C)
Início do primeiro processo de degradação	246
Término do primeiro processo de degradação	390
Início do segundo processo de degradação	429
Término do segundo processo de degradação	485

O primeiro processo observado, entre 50 e 190 °C, pode ser associado à perda de água residual do processo de secagem do filme, e representa cerca de 9% em massa (CAO *et al.*, 2015). Após essa temperatura foram observadas duas perdas de massas. A primeira perda ocorreu entre 240 e 390 °C e pode ser associada à decomposição do polímero, representando aproximadamente 58% de perda em massa (ARANHA; LUCAS, 2001). O segundo processo de degradação ocorreu entre 429 e 485 °C e também está associada à decomposição da cadeia polimérica residual (SURUDŽIĆ *et al.*, 2016).

A Figura 21 mostra os gráficos de TGA dos compósitos PVA/GO reduzidos com hidrazina, nomeado PVA/GOredcast.

Figura 21: Curva de TGA do filme de PVA e dos compósitos PVA/GOredcast



Na Tabela 7 estão apresentadas as temperaturas de início e fim dos eventos térmicos. Observou-se que em todos os compósitos houve um aumento nas temperaturas de início e fim de degradação do polímero. O aumento das temperaturas para os filmes de PVA/GOredcast, em relação ao PVA puro, sugere que GO inserido, e posteriormente reduzido, melhorou a estabilidade térmica do composto de PVA/GOredcast. Esse fato pode ser associado às ligações de hidrogênio formadas entre o O-H do PVA e os grupos oxigenados remanescentes presentes no GO reduzido com hidrazina (SURUDŽIĆ *et al.*, 2016). Além disso, a boa dispersão e interação entre o PVA e GO reduzido pode impedir o movimento das cadeias e consequentemente a decomposição de produtos, atribuindo uma melhor estabilidade térmica ao compósito (MORIMUNE; NISHINO; GOTO, 2012).

Tabela 7: Temperaturas de início e término dos processos térmicos do filme de PVA hidrazina e PVA/GOredcast.

Evento térmico	Filmes redcast				
	PVA hidrazina	0,5% GOredcast	1% GOredcast	1,5% GOredcast	2% GOredcast
Início do 1° processo de degradação	246	282	291	262	287
Término do 1° processo de degradação	390	--	--	--	--
Início do 2° processo de degradação	429	--	--	--	--
Término do 2° processo de degradação	485	490	495	495	497

Ainda na Tabela 7, nota-se que o aumento nas temperaturas não foi linear. Este fato também pode estar ligado à dispersão das partículas na matriz. Quanto melhor a dispersão, melhor a interação entre os componentes do compósito, e mais eficiente a transferência de propriedades (ZHOU; QI; FU, 2013).

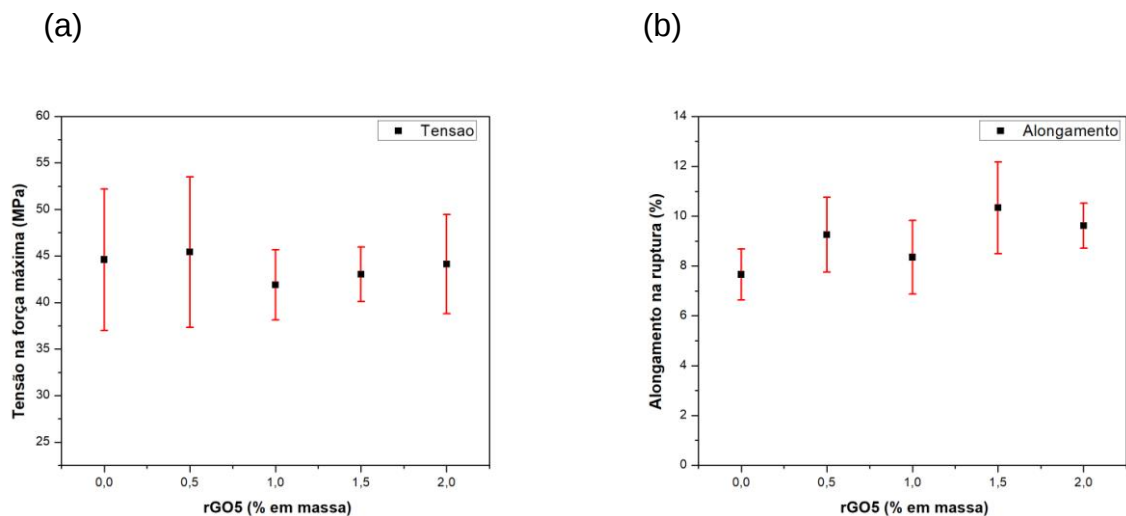
Observou-se que para os compósitos PVA/GO redcast, apenas um processo de degradação foi evidente. Sugere-se que devido à interação dos grupos OH do GO com

o PVA, foi suficiente para a degradação da cadeia acontecesse em uma única etapa. (ZHU *et al.*, 2015). Este fato indica a presença de grupos oxigenados nos filmes, confirmando o que já foi mencionado nas outras técnicas de caracterização, ou seja, que não houve redução efetiva do GO para rGO.

4.1.4 Ensaio Mecânico de tração

A Figura 22 está mostra o gráfico das médias das tensões na força máxima e alongamento na ruptura para os filmes de PVC puro e PVC com dos diferentes percentuais de rGO. Além dos gráficos, foram realizados teste de Duncan, para avaliar se os valores são estatisticamente diferentes entre si.

Figura 22: (a) Tensão na força máxima (b) Alongamento na ruptura para os filmes de PVC puro e compósitos com diferentes percentuais de carga de rGO.



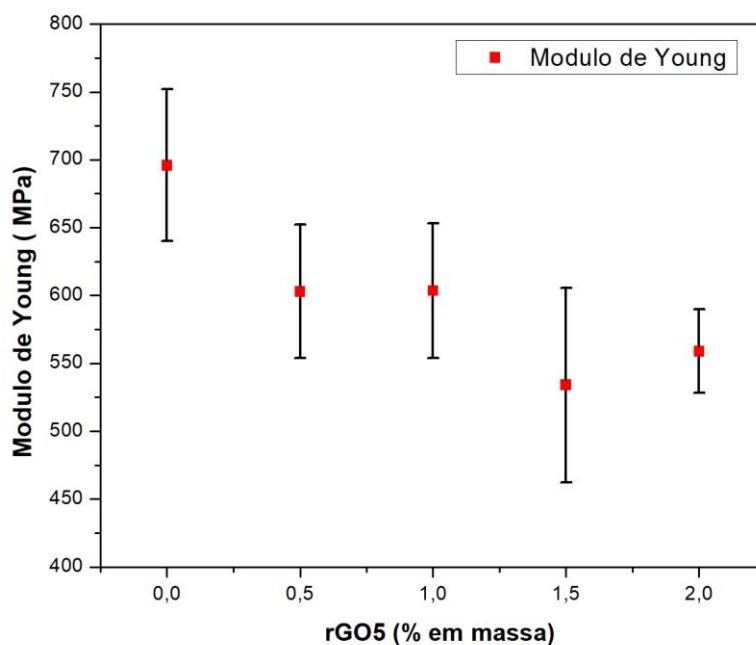
De acordo com a Figura 22 (a), o filme de PVC puro apresentou valor de tensão praticamente igual aos dos compósitos. Os valores apresentaram desvios padrão altos, o que dificulta uma melhor análise dos resultados. Segundo Araújo (2016), pode acontecer de reforços particulados suportarem valores baixos de esforços mecânicos e isso pode influenciar nas propriedades do material nos quais

as partículas foram adicionadas. Em outras palavras, as partículas acabam não contribuindo para alterações nas propriedades mecânicas da matriz polimérica. O teste de Duncan (Anexo I) confirmou esse fato, e os resultados mostraram que os valores de tensão dos compósitos são estaticamente iguais ao do PVC puro.

A Figura 22(b) mostra que, o percentual de alongamento na ruptura dos compósitos 1, 1,5 e 2% são maiores, quando comparados ao PVC puro. Porém, o teste de Duncan (Anexo I) indicou que apenas o compósito PVC/1,5%rGO é estatisticamente diferente do PVC puro. Isto sugere que a interação entre o PVC e o rGO não foi efetiva e consequentemente as propriedades dos flocos de rGO não influenciaram as propriedades da matriz polimérica (DESHMUKH; JOSHI, 2014). Wang *et al* (2015) investigaram as propriedades de filmes compósitos PVC / grafeno de múltiplas camadas e observaram um acréscimo no módulo de tensão de 145%, para compósitos com percentual de 5%. Porém, não houve mudanças significativas em compósitos com percentuais menores que 2%.

A Figura 23 mostra o módulo de elasticidade, ou módulo de Young, para os filmes de PVC puro e PVC com dos diferentes percentuais de rGO.

Figura 23: Módulo de Young para os filmes de PVC puro e compósitos com diferentes percentuais de rGO.



Observou-se que não houve alterações significativas no módulo de Young dos filmes compósitos. Além disso, foi observado que a inserção do rGO contribuiu para a redução dos valores numéricos desses módulos. De acordo com o teste de Duncan todos os módulos de Young dos compósitos são iguais entre si, mas diferem módulo do PVC puro. De acordo com Araújo (2017), em geral, quando são adicionadas cargas particuladas à matrizes poliméricas, o módulo de Young da matriz pura é maior, quando comparadas com os compósitos. Isso pode ser explicado pelo pela concentração de tensões nas vizinhanças das partículas, o que pode influenciar de forma negativa na transmissão do esforço mecânico.

De acordo com Vadukumpuly (2011), quando aplicada uma tensão aos filmes, os flocos de grafeno oferecem resistência ao movimento das cadeias, o que pode contribuir para o aumento do módulo de Young. Nesse caso, o fato do módulo não ter aumentado pode estar associado a diversos fatores, e entre os quais a não

homogeneidade da dispersão das partículas. O rGO é importante na interação dos componentes do compósito, e influencia diretamente a mobilidade das cadeias poliméricas (WANG *et al.*, 2015a).

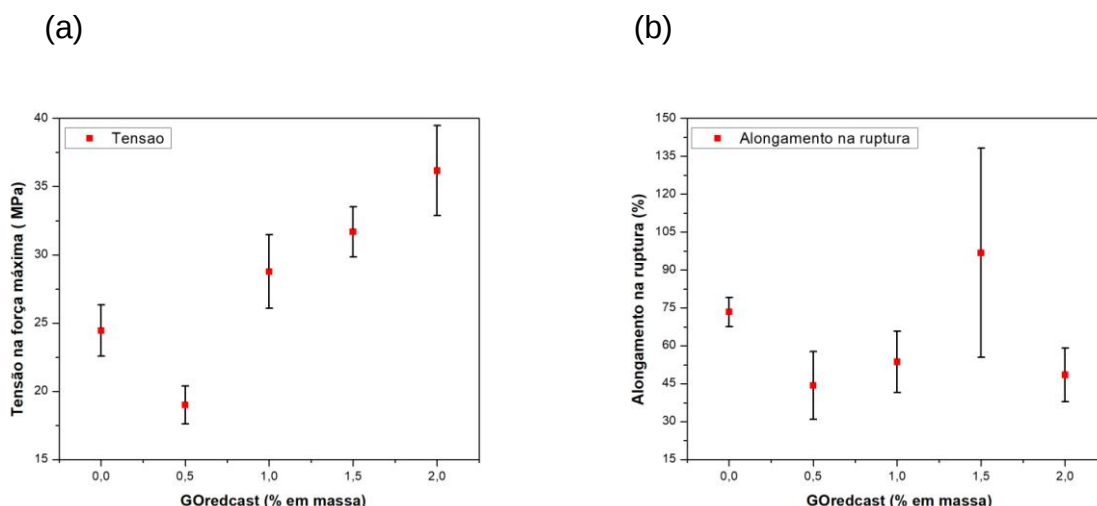
Segundo Feltran e Diaz, (2007), o aumento nas propriedades mecânicas do compósito pode ser explicado, por diversos fatores, desde a dispersão homogênea do reforço, até a adesão entre o reforço e a matriz polimérica. Logo, segundo os pesquisadores, a não homogeneidade da dispersão foi um fator determinante nos valores de módulo de Young.

Os testes mecânicos também foram realizados para os compósitos de PVA/GOredcast. Os filmes, após a retirada do banho de hidrazina, pareciam mais maleáveis. Diante disso, fez-se o teste comparativo entre o PVA puro e o PVA que passou pelo banho de imersão na hidrazina para verificar se houve mudanças significativas nas propriedades estudadas.

A tensão na força máxima e o módulo de Young antes e depois do banho de hidrazina não apresentaram diferenças significativas, em virtude dos desvios padrão. A tensão na força máxima e módulo de Young do PVA puro foi de $27,61 \pm 4,4$ e $222,6 \pm 120,7$ MPa, enquanto os resultados para o PVA hidrazina apresentaram valores de $24,45 \pm 1,88$ e $225,7 \pm 94,21$ MPa, respectivamente. De acordo com o teste de Duncan (Anexo I), quando comparados os valores de tensão na força máxima e do módulo de Young, o PVA puro e PVA hidrazina, não diferem entre si. Isto indica que mesmo após o banho de imersão, o filme não sofreu mudanças significativas.

Na Figura 24 estão apresentados os gráficos da tensão na força máxima e alongamento na ruptura para os filmes de PVA hidrazina e PVA/%GOredcast, em função do GO adicionado.

Figura 24: (a) Tensão na força máxima e (b) alongamento na ruptura para os filmes de PVA hidrazina e PVA/% GOredcast em função do GOredcast.



Observou-se na Figura 24(a) que, possivelmente, houve um aumento gradual na tensão à medida que o percentual de GOredcast aumenta. A resistência à tração no PVA hidrazina apresentou valor de 24,45 MPa, enquanto que no compósito PVA/2% de GOredcast o valor foi de 36,17 MPa. Esses valores representam uma diferença de aproximadamente 48% na tensão na força máxima. De acordo com o teste de Duncan, apesar dos compósitos de 1% e 1,5% apresentarem uma diferença de 17% e 29%, em relação ao PVA hidrazina, respectivamente, apenas os compósitos 1,5% e 2% são estatisticamente diferente do PVA hidrazina. Observou-se que o compósito de 0,5% não seguiu a mesma tendência dos demais, apresentando uma redução na resistência à tração.

Os valores de alongamento na ruptura dos compósitos com 0,5, 1 e 2% GOredcast apresentaram valores menores, quando comparados com o PVA puro. Esse fato pode ser atribuído à interação entre o GOredcast e a matriz polimérica, uma vez que as cargas restringem os movimentos das cadeias (ZHAO *et al.*, 2010). O teste de Duncan apontou que apenas o compósito com 0,5% de carga é

estatisticamente diferente do PVA hidrazina. Enquanto isso, apesar dos demais compósitos diferirem entre si, são iguais ao PVA hidrazina.

O compósito 1,5% apresentou alongamento na ruptura maior, quando comparado com PVA puro. Além da interação, a dispersão da carga na matriz também tem influência nesses resultados. Logo, se a dispersão não foi eficiente a agregação de partículas pode se tornar um ponto de quebra no compósito. (MORIMUNE; NISHINO; GOTO, 2012)

Ainda com relação ao alongamento na ruptura, o comportamento dos filmes com percentuais de 0,5, 1 e 2% de carga podem ser explicados pela interação entre o GOrédcast e o PVA. Bian *et al.* (2015) investigaram as propriedades mecânicas do PVA/GO e observaram que com o aumento do percentual de GO no filme, a força à tração e o módulo de Young aumentavam gradativamente. Por outro lado, o alongamento na ruptura reduzia. O grupo associou este resultado à interação entre os grupos OH do PVA e os grupos polares do GO. Isto contribui para uma dispersão mais satisfatória das cargas, resultando na transferência efetiva da tensão exercida entre a matriz e o GO.

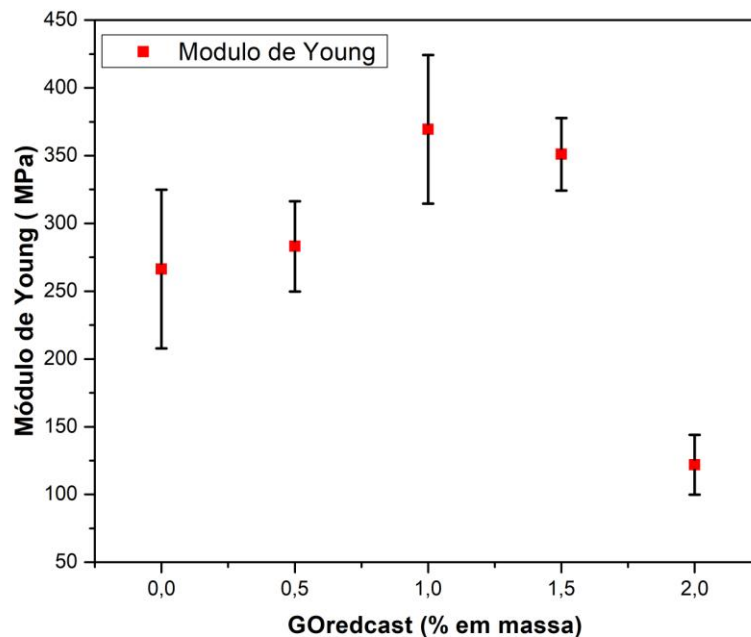
Segundo Wang *et al.* (2011), a melhora na resistência à tração dos compósitos pode ser atribuída à dispersão homogênea das folhas de óxido de grafeno reduzido (rGO) na matriz polimérica. Além da dispersão, pode ainda existir uma forte interação das forças interfaciais da matriz e rGO. Neste caso, para o compósito PVA/1,5% GOrédcast, as partículas podem não ter sido totalmente incorporadas na matriz, devido à dispersão não homogênea. Isto pode ter afetado as interações entre a matriz e GO.

De acordo com Ghobadi *et al.* (2015), a incorporação de grafeno à matriz de PVA levou ao aumento da resistência e rigidez da matriz, quando comparada ao PVA puro. À medida que aumentava o percentual de grafeno adicionado, os valores da tensão aumentavam e o alongamento na ruptura reduzia. O PVA puro

apresentou resistência à tração de 2,97 MPa, enquanto o compósito com 2% em peso apresentou valor de 5,51 MPa.

A Figura 25 mostra o módulo de Young para os filmes de PVA hidrazina e PVA/GOredcast. Observou-se que o módulo de Young também apresentou mudanças à medida que a quantidade de GOredcast aumentava.

Figura 25: Módulo de Young para os filmes de PVA hidrazina e PVA/GOredcast em função das cargas de GOredcast.



Observou-se que o compósito PVA/0,5% GOredcast apresentou uma diferença numérica de 6% no módulo de Young em relação ao PVA hidrazina. Os compósitos de 1 e 1,5% registraram uma diferença numérica mais significativa, sendo os valores 38% e 31%, respectivamente, quando comparados com PVA hidrazina. A diferença na resistência pode estar associada à dispersão e interação

polímero/carga (GHOBADI *et al.*, 2015). O compósito de 2% não apresentou melhora significativa e deverá ser testado novamente para reavaliação de resultados.

De acordo com Liu *et al.* (2013), filmes de PVA/GO tratados com ácido bórico apresentam valores de resistência à tração de três a quatro vezes maiores que o filme de PVA puro. Estes valores foram de 255,7 MPa para os filmes PVA/GO e 43,9 MPa para os filmes de PVA puro. A partir desses estudos eles concluíram que moléculas de PVA, quando intercaladas, têm uma adesão maior com o GO, do que quando preparadas a partir de soluções.

De acordo com o teste de Duncan, apenas o compósito PVA/1%GOredcast é estatisticamente diferente do PVA hidrazina. Os demais podem até diferir entre si, mas são estatisticamente iguais ao PVA hidrazina.

Diante das observações em todos os compósitos tanto de PVC como de PVA, pode-se dizer que a inserção de, rGO ou GO, na matriz polimérica, pode influenciar nas propriedades mecânicas dos mesmos. Porém, em alguns casos, as mudanças não foram positivas.

5 CONCLUSÕES

Os filmes de PVC reforçados com diferentes percentuais de rGO tiveram a carga incorporada na matriz polimérica e apresentaram algumas modificações nas propriedades analisadas.

Os compósitos de PVC/rGO apresentaram um aumento na temperatura de início de desidrocloração de aproximadamente 10 °C no compósito PVC/0,5%rGO, 3 °C no compósitos 1% rGO, 6 °C no compósito 1,5% rGO, e 7 °C no compósito 2%rGO. Em contrapartida, houve uma redução nas temperaturas de fim desse mesmo processo, início e fim da degradação das

apresentaram aumento nas temperaturas de degradação, indicando uma melhora cadeias poliméricas. Isso sugere que a incorporação do rGO influenciou apenas no início do processo de desidrocloração.

As propriedades mecânicas dos compósitos de PVC/rGO também foram avaliadas e observou-se que nem a tensão na força máxima nem o módulo de Young apresentaram alterações nos compósitos, quando comparados com o PVC puro. Este fato foi atribuído à quantidade de carga adicionada e dispersão da mesma.

Todos os compósitos de PVA/GOredcast na estabilidade térmica. O aumento foi de aproximadamente 36 °C no compósito com 0,5% GOredcast, 45 °C no compósito 1% GOredcast, 16 °C no compósito 1,5% GOredcast e 41 °C no compósito de 2% GOredcast.

Com relação às propriedades mecânicas, todos os compósitos PVA/GOredcast apresentaram mudanças na resistência à tensão na força máxima, cuja diferença foi de 17, 29 e 48% para os compósitos com percentuais de 1, 1,5 e 2% respectivamente. Porém, apenas os compósitos 1,5 e 2% são estatisticamente diferente do PVA hidrazina. O compósito com 0,5% GOredcast não apresentou

diferença significativa. O módulo de Young também apresentou mudanças numéricas de 6, 38 e 31 %, nos compósitos 0,5, 1, 1,5% PVA/GOredcast quando comparado com o PVA hidrazina. Apesar dessas diferenças, de acordo com o teste de Duncan, apenas o compósito PVA/1%GOredcast apresentou uma mudança significativa em relação ao PVA hidrazina.

A partir desses resultados várias perspectivas podem ser incorporadas ao trabalho, tais como : (i) melhorar procedimento para obtenção dos filmes de PVC/rGO e do PVA/GOredcast, baseado em outros procedimentos da literatura; (ii) melhorar a dispersão das cargas em ambos compósitos, a partir de técnicas apresentadas na literatura; (iii) complementar as caracterização nos filme compósitos de ambos polímeros; (iv) reavaliar o percentual de cargas nos filmes compósitos.

REFERÊNCIAS

AKOVALI, G. 2 – Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC). In: **Toxicity of Building Materials**. p. 23–53, 2012.

ALI, Z. I.; ALI, F. A.; HOSAM, A. M. Effect of electron beam irradiation on the structural properties of PVA/V2O5 xerogel. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 72, n. 4, p. 868–875, 2009.

ALIVISATOS, A.P. Menos é Mais na Medicina. Scientific American Brasil, São Paulo, n. 22, p. 74-81, Edição Especial, Mar. 2004.

ARAIA, E. **Como Grafeno vai mudar sua vida**. 2012. Disponível em: <<https://www.revistaplaneta.com.br/como-grafeno-vai-mudar-sua-vida/>>. Acesso em: 27 de nov. 2016.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros**, v. 11, p. 174–181, 2001.

ARANTES, N. Empresas válidas : como elas alcançam resultados superiores ao servirem à sociedade. **Editora Évora Ltda**. São Paulo, 2012.

ARAÚJO, T. L. D. **Estudo do Efeito da Radiação Gama em Compósitos de Poli(cloreto de vinila)**. 2015. 161f. Dissertação (Mestrado em ciência de materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2016.

AWAD, W. H. et al. Material properties of nanoclay PVC composites. **Polymer**, v. 50, n. 8, p. 1857–1867, 2009.

BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. **Nano Letters**, v. 8, n. 3, p. 902–907, 2008.

BALASUBRAMANIAN, M. **Composite materials and processing**.1st

edition.CRCpress. p. 648, 2014.

BELGACEM, M. N.; BATAILLE, P.; SAPIEHA, S. Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 53, n. 4, p. 379–385, 1994.

BIAN, Q. et al. Effect of graphene oxide on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) composite films. **Polymer Science Series A**, v. 57, n. 6, p. 836–844, 2015.

BRUNNER, A. J. X-Ray Diffraction Pattern of Poly (Vinyl Chloride). **polymer letters**, v. 10, p. 379–383, 1972.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition. **Química**, p. 992, 2009.

CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. **Técnicas de Caracterização de polímeros**. reimp ed. São Paulo: Artliber, 2004.

CANGEMI, M. J.; SANTOS, A. M. DOS; CLARO NETO, S. Biodegradação: Uma Alternativa para Minimizar os Impactos Decorrentes dos Resíduos Plásticos. **Química Nova na Escola**, v. 22, n. Figura 1, p. 17–21, 2005.

CAO, Y. et al. The Preparation of Graphene Reinforced Poly (vinyl alcohol) Antibacterial Nanocomposite Thin Film. v. 2015, p. 1–21, 2015.

CERESANA. Global demand for PVC to rise by about 3.2%/year to 2021. **Additives for Polymers**, v. 2014, n. 11, p. 10–11, 2014.

CHEN, G. et al. Hybrid nanoparticles with different surface chemistries show higher efficiency in compatibilizing immiscible polymer blends. **Composites Science and Technology**, v. 105, p. 37–43, 2014.

CHEN, J. et al. Preparation and characterization of graphene oxide reinforced PVA film with boric acid as crosslinker. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n.

22, p. 1–8, 2015a.

CHEN, J. et al. Preparation and characterization of graphene oxide reinforced PVA film with boric acid as crosslinker. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 22, 2015b.

CHENG-AN, T. et al. Mechanical Properties of Graphene Oxide / Polyvinyl Alcohol Composite Film. v. 25, n. 1, p. 11–16, 2017.

COLEMAN, J. N. Liquid exfoliation of defect-free graphene. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 1, p. 14–22, 2013.

DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R. **Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)** **Food and Chemical Toxicology**, 2003.

DESHMUKH, K.; JOSHI, G. M. Thermo-mechanical properties of poly (vinyl chloride)/graphene oxide as high performance nanocomposites. **Polymer Testing**, v. 34, p. 211–219, 2014.

DESHMUKH, K.; KHATAKE, S. M.; JOSHI, G. M. Surface properties of graphene oxide reinforced polyvinyl chloride nanocomposites. **Journal of Polymer Research**, v. 20, n. 11, 2013.

DOMINGUES, S. H. **Filmes Finos, Transparentes E Condutores Baseados Em Grafeno**. 2013. 102f. Tese (Doutorado em química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ECYCLE, E. **PVC: material muito usado na indústria pode trazer problemas ambientais**. 2013. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/900-pvc-material-muito-usado-na-industria-pode-trazer-problemas-ambientais.html> Acesso em: 10 de set. 2017

ENDO, K. Synthesis and structure of poly(vinyl chloride). **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 10, p. 2021–2054, 2002.

ENDO, K.; EMORI, N. Dechlorination of poly(vinyl chloride) without anomalous units under high pressure and at high temperature in water. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 1, p. 113–117, 2001.

ESSER A. **History of PVC**. 2017. Disponível em: <<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2001/esser/history.html>>. Acesso em: 05 set. 2017.

FAN, Z. et al. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. **Carbon**, v.48, n.5, p 1686-1689, 2010.

FELTRAN, M. B.; DIAZ, F. R. V. Compósitos de PVC reforçados com fibra de vidro: uso de técnicas de processamento convencionais da indústria brasileira. **Polímeros**, v. 17, p. 276–283, 2007.

FENG, X. et al. Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide by chitosan and their synergistic reinforcing effects in PVA films. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 36, p. 12906–12914, 2013.

FERNANDES, J. M. **Síntese e caracterização de cimento de α -fosfato tricálcico reforçado com hidrogel de Alginato de Sódio e PVA para aplicação médico-odontológica**. 2013. 148f. Dissertação (Mestrado em engenharia de minas, metalúrgica e materiais) - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2013.

FERRUTI, P. et al. Polycaprolactone-poly(ethylene glycol) multiblock copolymers as potential substitutes for di(ethylhexyl) phthalate in flexible poly(vinyl chloride) formulations. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 1, p. 181–188, 2003.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. D. A. F. Considerações Sobre a Reciclagem de Embalagens Plásticas. **Polímeros**, v. 12, n. 1, p. 1–10, 2002.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. In: **Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications**. Springer International Publishing. p.

61–95.

GARCIA, M. T. **Preparação De Óxido De Grafeno E Óxido De Grafeno Reduzido E Dispersão Em Matriz Polimérica Biodegradável**. 2016. 89f. Dissertação (Mestrado em engenharia e tecnologia de materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre,RS. 2016.

GASCHO, J. L. D. S. **Síntese e Caracterização de Filme de Óxido de Grafeno/Polil(3-Hexil tiofeno) para Aplicação Como Condutor Transparente**. 2015. 147f. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2015.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GHOBADI, S. et al. Graphene-reinforced poly(vinyl alcohol) electrospun fibers as building blocks for high performance nanocomposites. **RSC Adv.**, v. 5, n. 103, p. 85009–85018, 2015.

GONZALEZ, N.; MUGICA, A.; FERNANDEZ-BERRIDI, M. J. Application of high resolution thermogravimetry to the study of thermal stability of poly(vinyl chloride) resins. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 4, p. 629–633, 2006.

HANCOCK, Y. The 2010 Nobel Prize in physics—ground-breaking experiments on graphene. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 47, p. 473001, 2011.

HASAN, M.; BANERJEE, A. N.; LEE, M. Enhanced thermo-optical performance and high BET surface area of graphene@PVC nanocomposite fibers prepared by simple facile deposition technique: N₂ adsorption study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 828–834, 2015.

HASAN, M.; LEE, M. Enhancement of the thermo-mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of graphene/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC. **Progress in Natural Science: Materials International**,

v. 24, n. 6, p. 579–587, 2014.

HASAN, N. M.; MARION, B. D. G. Grafeno: Inovações, Aplicações e sua Comercialização. **Interfaces Científicas - Exatas e Tecnológicas**, v. 2, n. 1, p. 29, 2016.

HU, J. et al. Effect of interfacial interaction between graphene oxide derivatives and poly(vinyl chloride) upon the mechanical properties of their nanocomposites. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 7, p. 2943–2951, 2014.

HULL, D.; CLYNE, T. W. An introduction to composite materials. 2nd. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=BRcdDu4bUhMC&oi=fnd&pg=PR13&dq=Composite+materials+and+processing&ots=E2F3hzi16Y&sig=AbAoRd8g1LL5cA3feg8Hp8Hshb8#v=onepage&q=Composite%20materials%20and%20processing&f=false>>. Acesso em: 12 de jul. de 2017

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

INSTITUTO BRASILEIRO DO PVC. **O PVC é um plástico com características únicas**. 2017. Disponível em: < <http://pvc.org.br/o-que-e-pvc>> . Acesso em: 05 de set. 2017.

ISLAM, M. S.; KARIM, M. R. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/alginate blend nanofibers by electrospinning method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 366, n. 1–3, p. 135–140, 2010.

JIANG, H.; KAMDEM, D. P. Characterization of the surface and the interphase of PVC-copper amine-treated wood composites. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 14, p. 4559–4563, 2010.

JOHNSON, D. W.; DOBSON, B. P.; COLEMAN, K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 20, n. 5–6, p. 367–382, 2015.

JUNIOR, A. R.; NUNES, L. R. Tecnologia do PVC. **Braskem**, p. 448, 2006.

KIM, C. -J; LEE, P. I. Synthesis and characterization of suspension-polymerized poly(vinyl alcohol) beads with core–shell structure. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, n. 12, p. 2147–2157, 1992.

KIM, H. C.; GILBERT, M. Characterisation and properties of oriented PVC fibres. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7293–7301, 2004.

KLUGE, R. A.; SCARPARE, F.; ALEXIO, J.; JACOMINO, A. P. Embalagens plásticas para pêssego ‘flordaprinoce’ refrigerados. **Scientia Agricola**, vol. 56, nº 4, p. 843-850, 1999.

KONIOS, D. et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 108–112, 2014.

KRUMOVA, M. et al. Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 41, n. 26, p. 9265–9272, 2000.

KUULA, T. et al. **Chemical functionalization of graphene and its applications** *Progress in Materials Science*, 2012.

LAYEK, R. K.; NANDI, A. K. A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene. **Polymer (United Kingdom)**, v. 54, n. 19, p. 5087–5103, 2013.

LEE, C. et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.

LI, Y. et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation. **Carbon**, v. 48, n. 4, p. 1124–1130, 2010.

LIU, L. et al. High mechanical performance of layered graphene oxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films. **Small**, v. 9, n. 14, p. 2466–2472, 2013.

LOTYA, M. et al. Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant / Water Solutions Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant / Water Solutions. n. 11, p. 3611–3620, 2009.

MACEDO, N. G. **Estudo e desenvolvimento de grafite como agente anti- chama para PVC**. 2011. 69f. Dissertação (Mestrado em ciência). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Ribeirão Preto, 2011.

MACHADO, F. M. **Nanotubos de Carbono como Nanoadsorvente na Remoção de Corantes Sintéticos de Soluções Aquosas: Um estudo Experimental e Teórico**. 2012. 154f. Tese (Doutorado em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MARANGON, A. A. DOS S. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada**. 2008. 78f. Dissertação (Mestrado em engenharia e ciência de materiais) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008.

MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. Thermogravimetric kinetic study of poly(vinyl chloride) pyrolysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 48, n. 2, p. 219–229, 1995.

MARTEN, F. L. Vinyl alcohol polymers. **Encyclopedia of Chemical Technology**, v. 8, n. 7, p. 1–34, 1927.

MENG, L. Y.; PARK, S. J. Preparation and characterization of reduced graphene nanosheets via pre-exfoliation of graphite flakes. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 1, p. 209–214, 2012.

MEYER, J. C. et al. Direct imaging of lattice atoms and topological defects in graphene membranes. **Nano Letters**, v. 8, n. 11, p. 3582–3586, 2008.

MINUS, M. L.; CHAE, H. G.; KUMAR, S. Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 47, n. 11, p. 3705–3710,

2006.

MOHSIN, M.; HOSSIN, A.; HAIK, Y. Thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3102–3109, 2011.

MORADI, M.; MOHANDESI, J. A.; HAGHSHENAS, D. F. Mechanical properties of the poly(vinyl alcohol) based nanocomposites at low content of surfactant wrapped graphene sheets. **Polymer (United Kingdom)**, v. 60, p. 207–214, 2015.

MORIMUNE, S.; NISHINO, T.; GOTO, T. Poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites prepared by a simple eco-process. **Polymer Journal**, v. 44, n. 10, p. 1056–1063, 2012.

MULDER, K.; KNOT, M. PVC plastic: A history of systems development and entrenchment. **Technology in Society**, v. 23, n. 2, p. 265–286, 2001.

NETO, L. F; PARDINI, L. C. **Compósitos estruturais: ciência e tecnologia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

NETO, N. S. **Síntese de Grafenos Quimicamente Modificados e Aplicação em Células Fotovoltaicas Orgânicas**. 2014. 90f. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 4th ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2004.

PAN, M. et al. Morphology and properties of PVC/clay nanocomposites via in situ emulsion polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 1, p. 277–286, 2004.

PEIXOTO, L. D. S. **Produção de Partículas Esféricas de PVA/PVAc com**

Morfologia CAsca-Núcleo Para Uso em Embolização Vascular. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado em ciências em engenharia química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PEREIRA, B. M. **Hidrogéis de poli (álcool vinílico): efeito da densidade de reticulação e da natureza química do reticulante sobre a liberação controlada de compostos iônicos.** 1997. 78f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais. **Série: Conversando sobre ciências em alagoas**, p. 51, 2005.

PITA, V. J. R. R.; MONTEIRO, E. E. C. Estudos Térmicos de Misturas PVC / Plastificantes : Caracterização por DSC eTG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 50–56, 1996.

REN, P.-G. et al. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate. **Nanotechnology**, v. 22, n. 5, p. 55705, 2011.

RODOLFO JR., A.; MEI, L. H. I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. **Polímeros**, v. 17, p. 263–275, 2007.

ROMA, A. S. **Embalagens ativas e inteligentes: as novas aliadas da indústria alimentícia europeia.** 30 de ago. 2017 Disponível em: <<https://www.plastico.com.br/embalagens-ativas-e-inteligentes-as-novas-aliadas-da-industria-alimenticia-europeia/>> Acesso em: 09 de out. 2017.

SADAT-SHOJAI, M.; BAKHSHANDEH, G. R. **Recycling of PVC wastesPolymer Degradation and Stability**, 2011.

SAMPAOLO, M. **Polyvinyl alcohol (PVA).** 06 de abr. 2016. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/polyvinyl-alcohol>>. Acesso em: 27 de set. 2017.

SANTOS, F. A. DOS. **Processamento de Grafeno Oxidado na forma de filmes**

ultrafinos e aplicações em sensores. 2012. 110f. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

SANTOS, R. M. DOS. **Estudo da Estabilidade de Filmes de Poli(cloreto de vinila) Aditivado Com Quitosana.** 2015. 127f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) - Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

SASTRI, V. R. Chapter 6 - Commodity Thermoplastics: Polyvinyl Chloride, Polyolefins, and Polystyrene. In: **Plastics in medical devices: Properties, requeriments and applications.** p. 73–119., 2014.

SILVA, R. F.; GÓIS, L. M. N. DE. Tecnologias Para a Produção e Purificação do PVC. **Resvista CIATEC-UPF.** 5, n. 1, p. 12–26, 2013.

STOBINSKI, L. et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145–154, 2014.

SUI, Z. et al. Green synthesis of carbon nanotube–graphene hybrid aerogels and their use as versatile agents for water purification. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 18, p. 8767, 2012.

SUN, S. et al. Effects of surface modification of fumed silica on interfacial structures and mechanical properties of poly(vinyl chloride) composites. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 7, p. 1643–1652, 2006.

SURUDŽIĆ, R. et al. The effect of graphene loading on mechanical, thermal and biological properties of poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 250–257, 2016.

TADAVARTHY, S. M.; MOLLER, J. H.; AMPLATZ, K. Polyvinyl alcohol (Ivalon) -- a new embolic material. **The American journal of roentgenology, radium therapy, and nuclear medicine**, v. 125, n. 3, p. 609–616, 1975.

TERRONES, M. et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties,

synthesis, defects and applications. **Nano Today**, v. 5, n. 4, p. 351–372, 2010.

TIEN, H.-W. et al. Preparation of transparent, conductive films by graphene nanosheet deposition on hydrophilic or hydrophobic surfaces through control of the pH value. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2545, 2012.

VADUKUMPULLY, S. et al. Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability. **Carbon**, v. 49, n. 1, p. 198–205, 2011.

VILLAR-RODIL, S. et al. Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 22, p. 3591, 2009.

WANG, H. et al. Enhanced Mechanical Properties of Multi-layer Graphene Filled Poly(vinyl chloride) Composite Films. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 31, n. 4, p. 340–344, 2015a.

WANG, H. et al. Electrical and mechanical properties of antistatic PVC films containing multi-layer graphene. **Composites Part B: Engineering**, v. 79, p. 444–450, 2015b.

WANG, J. et al. Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance. **Polymer International**, v. 60, n. 5, p. 816–822, 2011a.

WANG, T.; TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel. **Polymer International**, v. 53, n. 7, p. 911–918, 2004.

WANG, X. et al. In situ polymerization of graphene nanosheets and polyurethane with enhanced mechanical and thermal properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 4222, 2011b.

WANG, Y. et al. High-quality reduced graphene oxide-nanocrystalline platinum hybrid

materials prepared by simultaneous co-reduction of graphene oxide and chloroplatinic acid. **Nanoscale Research Letters**, v. 6, n. 1, p. 241, 2011c.

WILKES, C. E.; DANIELS, C. A.; SUMMERS, W. PVC Handbook. Pars Ethylene Kish Co. p. 314–335, 2005

WU, J. et al. Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes. **ACS Nano**, v. 4, n. 1, p. 43–48, 2010.

XU, Y. et al. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure. **Carbon**, v. 47, n. 15, p. 3538–3543, 2009.

YAMASHITA, F.; TONZAR, A. C.; FERNANDES, J. G.; MORIYASIS, S.; BENASSI, M. T. Embalagem individual de mangas cv Tomy Atkins em filme plástico: efeito sobre a vida de prateleira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, vol. 23, nº2, p. 288-292, 2001

YAMASHITA, F.; VEIGA, G. F.; BENASSI, M. de T.; ROBERTO, S. R. Strawberries packaged with polyvinyl chloride (PVC) film. **Semana: Ciências Agrárias**, Londrina , vol. 27, nº3, p. 429-436, 2006

YAZDANI, H.; SMITH, B. E.; HATAMI, K. Multi-walled carbon nanotube-filled polyvinyl chloride composites: Influence of processing method on dispersion quality, electrical conductivity and mechanical properties. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 82, p. 65–77, 2016.

YIN, Z. et al. Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes. **ACS Nano**, v. 4, n. 9, p. 5263–5268, 2010.

YU, J. et al. Thermal degradation of PVC: A review. **Waste Management**, v. 48, p. 300–314, 2016.

ZENG, Y.; WANG, H. Using graphene to toughen rigid poly(vinyl chloride). **Plastics Research Online**, v. 3, p. 7–9, 2015.

ZEVENHOVEN, R.; AXELSEN, E. P.; HUPA, M. Pyrolysis of waste-derived fuel mixtures containing PVC. **Fuel**, v. 81, n. 4, p. 507–510, 2002.

ZHAO, X. et al. Enhanced mechanical properties of graphene-based polyvinyl alcohol composites. **Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 2357–2363, 2010.

ZHOU, T. N.; QI, X. D.; FU, Q. The preparation of the poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites with low percolation threshold and high electrical conductivity by using the large-area reduced graphene oxide sheets. **Express Polymer Letters**, v. 7, n. 9, p. 747–755, 2013.

ZHU, P. et al. Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate. **Physica B: Condensed Matter**, v. 406, n. 3, p. 498–502, 2011.

ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. **Advanced Materials**, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010.

ZHU, Y. et al. Nanoindentation and thermal study of polyvinylalcohol/graphene oxide nanocomposite film through organic/inorganic assembly. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 27–34, 2015.

ANEXO I – Valores do teste de Duncan

Tabela 1: Dados do teste de Duncan para o PVC puro e os compósitos com diferentes percentuais de óxido de grafeno reduzido.			
	Tensão (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo elástico (MPa)
PVC (A)	41,89±3,78 (a)	7,66±1,03 (b)	695,94±55,86 (a)
PVC / 0,5%rGO (B)	44,60±7,61 (a)	9,25±1,50 (ab)	602,94±49,26 (b)
PVC / 1%rGO (C)	45,42±8,07 (a)	8,35±1,48 (ab)	603,60±49,84 (b)
PVC / 1,5%rGO (D)	43,04±2,92 (a)	10,33±1,83 (a)	533,98±71,61 (b)
PVC / 2%rGO (E)	44,13±5,33 (a)	9,62±0,90 (ab)	558,96±30,67 (b)

Letras iguais na vertical não diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p>0,05$); A: PVC PURO; B: 0,5% rGO; C: 1,0% rGO; D:1,5% rGO; E: 2,0% rGO

Tabela 1: Dados do teste de Duncan para o PVA puro, PVA hidrazina e os compósitos com diferentes percentuais de óxido de grafeno.			
	Tensão (MPa)	Deformação específica (%)	Módulo elástico (MPa)
PVA puro (A)	27,60±4,43 (bc)	97,21±32,76 (ab)	267,73±98,40 (b)
PVA hidrazina (B)	24,45±1,89 (c)	73,39±5,77 (bc)	266,37±58,55 (b)
PVA / 0,5%GOredcast (C)	19,00±1,40 (d)	38,57±8,62 (d)	283,10±33,35 (ab)
PVA / 1%GOredcast (D)	28,77±2,70 (bc)	53,65±12,13 (cd)	369,40±54,84 (a)
PVA / 1,5%GOredcast (E)	31,69±1,84 (ab)	109,19±33,98 (a)	351,05±26,73 (ab)
PVA / 2%GOredcast (F)	36,17±3,30 (a)	48,52±10,66 (cd)	121,93±21,99 (c)

Letras iguais na vertical não diferem significativamente pelo teste de Duncan ($p>0,05$); A: PVA PURO; B: PVA HIDRAZINA; C: 0,5% rGO; D: 1,0% rGO; E:1,5% rGO; F: 2,0% rGO;