



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

MAYSA KARLA DA SILVA ARAÚJO

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS DE  
COMPÓSITOS DE PVA COM ÓXIDOS DE GRAFENO E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Recife

2025

MAYSA KARLA DA SILVA ARAÚJO

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS DE  
COMPÓSITOS DE PVA COM ÓXIDOS DE GRAFENO E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutora em Ciência de Materiais. Área de concentração: Materiais poliméricos.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientadora: Glória Maria Vinhas

Coorientador externo: Welenilton José do Nascimento Júnior

Recife

2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Araujo, Maysa Karla da Silva.

Investigação das propriedades elétricas e fotocatalíticas de compósitos de PVA com óxidos de grafeno e dióxido de titânio / Maysa Karla da Silva Araujo. - Recife, 2025.  
134f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, 2025.

Orientação: Eduardo Henrique Lago Falcão.

Inclui referências e apêndices.

1. PVA; 2. Óxido de grafeno reduzido; 3. EMI SE. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

MAYSA KARLA DA SILVA ARAÚJO

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS E FOTOCATALÍTICAS DE  
COMPÓSITOS DE PVA COM ÓXIDOS DE GRAFENO E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 13/02/2025

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profº. Drº. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profª. Drª. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Drº. Emanuel Lauretan Tavares (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profª. Drª. Fabiana de Carvalho Fim (Examinadora Externa)  
Universidade Federal da Paraíba

---

Drª. Naiana Santos da Cruz Santana Neves (Examinadora Externa)  
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

## **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 entender em todos os momentos. Especialmente minha mãe, Maria Francisca, minha irmã, Amanda Araújo e meu marido Alexandre do Nascimento.

Ao professor Eduardo Falcão, por me aceitar em seu grupo, pela paciência, confiança e apoio na realização desta pesquisa. Também agradeço à professora Glória Vinhas, e ao professor Welenilton, por aceitarem me coorientar nesta jornada.

Ao Laboratório de Petroquímica (LPQ) localizado no i-LITPEG, coordenado pela Professora Yêda Medeiros, pela análise termogravimétrica.

À Central Multiusuário do Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) da UFPE pela análise termogravimétrica.

Ao laboratório de Polímeros e Nanomateriais do INTM, coordenado pela professora Carolina Morelli, e ao seu aluno Wellington, por intermediar e me auxiliar no uso da mini extrusora e mini injetora durante a realização de ensaios.

Ao Laboratório de Química do Estado Sólido (LQES), coordenado pelo professor Walter Azevedo, pelo material, equipamentos e espaço cedidos para realização de experimentos.

À Central Multiusuário do Departamento de Física da UFPE, pelos ensaios de difração de raios-X.

Ao Laboratório de Polímeros não convencionais (PNC), coordenado pelo professor Celso Pinto, pela realização dos ensaios de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ensaios de impedância.

Ao Laboratório de magnetismo (MESOMAG), coordenado pelo professor Eduardo Padrón, pelas análises de blindagem contra interferência eletromagnética. Especialmente à Adriana Carvalho, que me auxiliou com os tratamentos de dados.

Ao Laboratório de Eletrossíntese coordenado pelo professor Marcelo Navarro, e gerido pelo químico Danilo Galdino, pela realização de curvas de tensão e de ensaio de fotocatalise no UV-Vis.

Ao laboratório de Microscopia da Pós-graduação em Ciência dos Materiais, pelas imagens de MEV e espectros de EDS.

Às minhas queridas amigas Karolyne Silva, Simone Simões e tantas outras(os) que me deram força e apoio nessa caminhada tão longa, desafiadora, exaustiva e importante.

## RESUMO

Os compósitos poliméricos têm sido amplamente estudados devido à sua capacidade de combinar suas propriedades com as propriedades das cargas adicionadas. O poli (álcool vinílico) (PVA), ao ser combinado com outros materiais, torna-se versátil, ampliando suas aplicações para diversas áreas, que podem ir desde embalagens até áreas como fotocatalise e blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE). Este trabalho teve como objetivo avaliar o impacto do óxido de grafeno (GO) e do óxido de grafeno reduzido (rGO) para EMI SE em filmes de PVA com  $\text{TiO}_2$ . Além disso, foi testada a eficiência fotocatalítica dos compósitos em forma de esponjas PVA/rGO/ $\text{TiO}_2$ . Os filmes compósitos foram preparados pela técnica de evaporação de solvente. Já as esponjas foram obtidas por método hidrotermal. As propriedades estruturais de ambos os materiais foram analisadas através de espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR), difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA). O EMI SE e a atividade fotocatalítica foram avaliados em função das diferentes concentrações de GO e rGO. Os dados espectroscópicos indicaram que nos compósitos, o  $\text{TiO}_2$  e o GO interagem com o PVA principalmente através de ligações de hidrogênio. Além disso, a inclusão de  $\text{TiO}_2$  aumentou a cristalinidade dos filmes, mas sua interação com o PVA não foi uniforme. Enquanto nas esponjas, a cristalinidade foi modificada pelo glutaraldeído. O filme compósito PVA/4%GO/1% $\text{TiO}_2$  exibiu valores de EMI SE de 3,27 dB/mm na banda X e 7,28 dB/mm a 9,3 GHz. Já no filme PVA/4%rGO/ $\text{TiO}_2$  os valores foram de 31,34 dB/mm na banda X e 55,80 dB/mm a 9,9 GHz. Estes resultados sugerem que os filmes compósitos com rGO exibem propriedades promissoras para EMI SE. Juntamente com a flexibilidade mecânica e espessura relativamente baixa, esses dados destacam o potencial desses filmes compósitos para aplicações nesta área. O compósito, na forma de esponjas, foi testado quanto sua eficiência na degradação fotocatalítica de azul de metileno. A esponja PVA/4%rGO/1% $\text{TiO}_2$  apresentou uma eficiência de 75% de remoção da cor em radiação UVA, com uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 mM) e 92% na radiação solar, sem  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Estes resultados indicam que compósitos com a mesma base de PVA podem ser aplicados em áreas como EMI SE e fotocatalise heterogênea.

**Palavras-chave:** PVA; óxido de grafeno reduzido; dióxido de titânio, EMI SE, fotocatalise.

## ABSTRACT

Polymer composites have been widely studied due to their ability to combine their properties with the properties of the added fillers. Polyvinyl alcohol (PVA), when combined with other materials, becomes versatile, expanding its applications to various areas, ranging from packaging to areas such as photocatalysis and electromagnetic interference shielding (EMI SE). The aim of this study was to evaluate the impact of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) on EMI SE in PVA films with  $\text{TiO}_2$ . In addition, the photocatalytic efficiency of the composites in the form of PVA/rGO/ $\text{TiO}_2$  sponges was tested. The composite films were prepared using the solvent evaporation technique. The sponges were obtained by the hydrothermal method. The structural properties of both materials were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). The EMI SE and photocatalytic activity were evaluated as a function of the different concentrations of GO and rGO. The spectroscopic data indicated that in the composites,  $\text{TiO}_2$  and GO interact with PVA mainly through hydrogen bonds. In addition, the inclusion of  $\text{TiO}_2$  increased the crystallinity of the films, but its interaction with PVA was not uniform. While in the sponges, crystallinity was modified by glutaraldehyde. The PVA/4%GO/1% $\text{TiO}_2$  composite film showed EMI SE values of 3.27 dB/mm in the X band and 7.28 dB/mm at 9.3 GHz. For the PVA/4%rGO/1% $\text{TiO}_2$  film, the values were 31.34 dB/mm in the X band and 55.80 dB/mm at 9.9 GHz. These results suggest that composite films with rGO exhibit promising EMI shielding properties. Together with their mechanical flexibility and relatively low thickness, these data highlight the potential of these composite films for applications in this area. The composite, in the form of sponges, was tested for its efficiency in the photocatalytic degradation of methylene blue. The PVA/4%rGO/1% $\text{TiO}_2$  sponge showed a 75% color removal efficiency in UVA radiation, using  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 mM) and 92% in solar radiation, without  $\text{H}_2\text{O}_2$ . These results indicate that composites with the same PVA base can be applied in areas such as EMI SE and heterogeneous photocatalysis.

**Keywords:** PVA; reduced graphene oxide; titanium dioxide, EMI SE, photocatalysis.

## LISTA DE FIGURAS

|             |                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 -  | Hidrólise alcoólica do poli(acetato de vinila).....                                                                                                                                                                                        | 19 |
| Figura 2 -  | Fases polimórficas do $\text{TiO}_2$ (a) anatase (b) rutilo e (c) brookita.....                                                                                                                                                            | 21 |
| Figura 3 -  | Estrutura do (a) óxido de grafite e (b) óxido de grafeno.....                                                                                                                                                                              | 24 |
| Figura 4 -  | Representação genérica dos mecanismos de blindagem EMI para o filme compósito rGO/ $\text{TiO}_2$ /PVA: Onda incidentes (roxo), refletidas (verde), transmitidas (amarelo), múltiplas reflexões internas (vermelho) e ondas absorvida..... | 33 |
| Figura 5 -  | Representação da configuração experimental e VNA E5063A usado para medir a eficácia da blindagem EMI (SE).....                                                                                                                             | 42 |
| Figura 6 -  | Reator fotocatalítico de bancada.....                                                                                                                                                                                                      | 44 |
| Figura 7 -  | FTIR dos filmes de PVA e compósitos de (a) GO e (b) rGO.                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Figura 8 -  | Difratograma de raios-X do PVA e compósitos com (a) GO e (b) rGO. Picos marcados com “#” e “*” correspondem as fases anatase e rutilo, respectivamente.....                                                                                | 50 |
| Figura 9 -  | Gráfico de TGA dos filmes compósitos com percentuais diferentes de (a) GO e (b) rGO.....                                                                                                                                                   | 54 |
| Figura 10 - | FTIR das esponjas de PVA/rGO/ $\text{TiO}_2$ .....                                                                                                                                                                                         | 59 |
| Figura 11 - | DRX das esponjas de PVA/rGO/ $\text{TiO}_2$ .....                                                                                                                                                                                          | 61 |
| Figura 12 - | Curvas de TGA das esponjas de PVA rGO/ $\text{TiO}_2$ .....                                                                                                                                                                                | 62 |
| Figura 13 - | Gráfico de Tauc em função da energia de band-gap para os compósitos de PVA (a) 1% $\text{TiO}_2$ , (b) 1%rGO, (c) 1%rGO/1% $\text{TiO}_2$ , (d) 4%rGO/1% $\text{TiO}_2$ e (e) 1%rGO/4% $\text{TiO}_2$ .                                    | 64 |
| Figura 14 - | Gráfico de condutividade do PVA e compósitos com diferentes percentuais de $\text{TiO}_2$ (a) GO e (b) rGO.....                                                                                                                            | 66 |
| Figura 15 - | Gráfico de Nyquist do PVA com diferentes percentuais de $\text{TiO}_2$ (a) GO e (b) rGO.....                                                                                                                                               | 69 |



|             |                                                                                                                                                |    |
|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 16 - | Imagens dos filmes compósitos (a) PVA/4%GO/1%TiO <sub>2</sub> e (b) PVA/4%rGO/1%TiO <sub>2</sub> dobrados e desdobrados.....                   | 71 |
| Figura 17 - | EMI SE médio, na banda X, para os filmes PVA puro e compósitos de (a) GO e (b) rGO.....                                                        | 73 |
| Figura 18 - | EMI SE <sub>T</sub> em função da frequência, para os filmes PVA puro e compósitos de (a) GO e (b) rGO.....                                     | 76 |
| Figura 19 - | Estudo de radiação do processo fotocatalítico para as esponjas em função do tempo.....                                                         | 80 |
| Figura 20 - | Possível mecanismo fotocatalítico nas esponjas de PVA/rGO/TiO <sub>2</sub> .....                                                               | 82 |
| Figura 21 - | Comparação do desempenho de degradação das esponjas com diferentes percentuais de PVA/rGO/TiO <sub>2</sub> .....                               | 83 |
| Figura 22 - | Gráficos de Pareto para o efeito dos parâmetros em cada resposta avaliada e análise de superfície de resposta no intervalo dos parâmetros..... | 85 |
| Figura 23 - | Cinética de remoção de cor, em radiação UVA, para a esponja PVA/4%rGO/1%TiO <sub>2</sub> utilizando o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....      | 87 |
| Figura 24 - | Curva de remoção de cor em radiação UVA e luz solar para a esponja PVA/4%rGO/1%TiO <sub>2</sub> .....                                          | 88 |

## LISTA DE TABELAS

|            |                                                                                                                                                                       |    |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - | Planejamento experimental 2 <sup>3</sup> para avaliação da massa, pH e grau de agitação do sistema com azul de metileno na presença das esponjas.....                 | 46 |
| Tabela 2 - | Cristalinidade do PVA puro e dos compósitos.....                                                                                                                      | 52 |
| Tabela 3 - | Temperaturas de início e fim dos eventos térmicos do PVA e dos compósitos com GO e rGO.....                                                                           | 57 |
| Tabela 4 - | Exemplos de trabalhos de compósitos à base de polímero/material carbonáceo.....                                                                                       | 77 |
| Tabela 5 - | Principais reações da degradação fotocatalítica empregando o TiO <sub>2</sub> .....                                                                                   | 79 |
| Tabela 6 - | Planejamento experimental 2 <sup>3</sup> para avaliação do percentual de remoção de cor nos experimentos da massa das esponjas, pH e grau de agitação do sistema..... | 84 |
| Tabela 7 - | Principais reações da degradação fotocatalítica empregando o H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....                                                                      | 87 |

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIMBOLOS E SIGLAS

|                  |                                                                                                                           |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A <sub>am</sub>  | Área amorfa                                                                                                               |
| A <sub>c</sub>   | Área cristalina                                                                                                           |
| BC               | Banda de condução                                                                                                         |
| BV               | Banda de valência                                                                                                         |
| BHET             | Bis-2-hidroxietil tereftalato                                                                                             |
| CVD              | Deposição de vapor químico (do inglês <i>chemical vapor deposition</i> )                                                  |
| DRX              | Difração de raios X                                                                                                       |
| DRS              | Espectroscopia de reflectância difusa (do inglês <i>diffuse reflectance spectroscopy</i> )                                |
| DMT              | Tereftalato de dimetila                                                                                                   |
| EI               | Espectroscopia de impedância                                                                                              |
| EMI              | Interferência eletromagnética (do inglês <i>electromagnetic interference</i> )                                            |
| FTIR             | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier transformed infrared spectroscopy</i> ) |
| GO               | Óxido de grafeno (do inglês <i>graphene oxide</i> )                                                                       |
| GrO              | Óxido de grafite (do inglês <i>graphite oxide</i> )                                                                       |
| LED              | Diodo emissor de luz (do inglês <i>light emitting diode</i> )                                                             |
| NTC              | Nanotubo de carbono                                                                                                       |
| ●OH              | Radicais hidroxila                                                                                                        |
| ●O <sup>2-</sup> | Radicais superóxido                                                                                                       |
| PAAc             | Poli(ácido acrílico)                                                                                                      |
| PCZ              | Ponto de carga zero                                                                                                       |
| PET              | Poli(tereftalato de etileno)                                                                                              |
| PPM              | Partes por milhão                                                                                                         |
| PVA              | Poli(álcool vinílico)                                                                                                     |
| PVAc             | Poli(acetato de vinila)                                                                                                   |

|                |                                                                           |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------|
| PVD            | Deposição de vapor físico (do inglês <i>physical vapor deposition</i> )   |
| rGO            | Óxido de grafeno reduzido (do inglês <i>reduced graphene oxide</i> )      |
| ROS            | Espécies reativas de oxigênio (do inglês <i>reactive oxygen species</i> ) |
| RPC            | Resina pós consumo                                                        |
| TGA            | Análise termogravimétrica                                                 |
| TPA            | Ácido tereftálico                                                         |
| UR             | Umidade relativa                                                          |
| UV             | Radiação Ultravioleta                                                     |
| UVA            | Radiação Ultravioleta A                                                   |
| UVC            | Radiação Ultravioleta C                                                   |
| UV-Vis         | Ultravioleta e visível                                                    |
| X <sub>c</sub> | Grau de cristalinidade                                                    |

## SUMÁRIO

|              |                                                                                                      |           |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | <b>INTRODUÇÃO.....</b>                                                                               | <b>15</b> |
| <b>2</b>     | <b>OBJETIVOS.....</b>                                                                                | <b>17</b> |
| <b>3</b>     | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>                                                                    | <b>18</b> |
| 3.1          | POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA).....                                                                     | 18        |
| 3.2          | DIÓXIDO DE TITÂNIO.....                                                                              | 20        |
| 3.3          | GRAFENO E DERIVADOS.....                                                                             | 22        |
| 3.4          | COMPÓSITOS.....                                                                                      | 25        |
| <b>3.4.1</b> | <b>Compósitos PVA/TiO<sub>2</sub>.....</b>                                                           | <b>27</b> |
| <b>3.4.2</b> | <b>Compósitos PVA/GO ou PVA/rGO.....</b>                                                             | <b>28</b> |
| <b>3.4.3</b> | <b>Compósitos PVA/TiO<sub>2</sub>/GO ou rGO.....</b>                                                 | <b>29</b> |
| 3.5          | INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA.....                                                                   | 32        |
| 3.6          | FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....                                                                        | 34        |
| <b>4.</b>    | <b>METODOLOGIA.....</b>                                                                              | <b>37</b> |
| 4.1          | MATERIAIS.....                                                                                       | 37        |
| 4.2          | MÉTODOS.....                                                                                         | 37        |
| <b>4.2.1</b> | <b>Síntese dos materiais carbonáceos.....</b>                                                        | <b>37</b> |
| 4.2.1.1      | Síntese do óxido de grafite (GrO).....                                                               | 37        |
| 4.2.1.2      | Síntese de óxido de grafeno reduzido (rGO).....                                                      | 38        |
| <b>4.2.2</b> | <b>Preparação dos compósitos.....</b>                                                                | <b>38</b> |
| 4.2.2.1      | Síntese do filme compósito de PVA/TiO <sub>2</sub> /GO.....                                          | 38        |
| 4.2.2.2      | Síntese do filme compósito de PVA/TiO <sub>2</sub> /rGO.....                                         | 39        |
| 4.2.2.3      | Síntese das esponjas PVA/TiO <sub>2</sub> /rGO para fotocatálise.....                                | 39        |
| <b>4.2.3</b> | <b>Caracterização.....</b>                                                                           | <b>40</b> |
| 4.2.3.1      | <b>Difração de Raios-X (DRX).....</b>                                                                | <b>40</b> |
| 4.2.3.2      | Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....                              | 40        |
| 4.2.3.3      | Análise Termogravimétrica (TGA).....                                                                 | 40        |
| <b>4.2.4</b> | <b>Análises para aplicações elétricas dos filmes PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>.....</b>                    | <b>41</b> |
| 4.2.4.1      | Espectroscopia de Impedância (EI).....                                                               | 41        |
| 4.2.4.2      | Medidas de eficiência da blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE).....                | 41        |
| <b>4.2.5</b> | <b>Análises para aplicação em fotocatálise heterogênea das esponjas PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>.....</b> | <b>43</b> |

|              |                                                                                                                                 |            |
|--------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.5.1      | Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....                                                                                | 43         |
| 4.2.5.2      | Espectrofotometria de UV-Visível (UV-Vis).....                                                                                  | 43         |
| 4.2.5.3      | Estudo da radiação de fotodegradação.....                                                                                       | 43         |
| 4.2.5.4      | Avaliação da atividade fotocatalítica das esponjas.....                                                                         | 45         |
| 4.2.5.5      | Planejamento experimental (estudo multivariado) das massas das esponjas, pH e rotação do sistema.....                           |            |
| 4.2.5.6      | Efeito do peróxido de hidrogênio sob luz UVA e acompanhamento temporal da fotodegradação do azul de metileno sob luz solar..... | 46         |
| <b>5</b>     | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                              | <b>47</b>  |
| 5.1          | CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL.....                                                                                    | 47         |
| <b>5.1.1</b> | <b>Filmes de PVA.....</b>                                                                                                       | <b>47</b>  |
| 5.1.1.1      | Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....                                                                                     | 47         |
| 5.1.1.2      | Difração de Raios-X (DRX).....                                                                                                  | 49         |
| 5.1.1.3      | Análise termogravimétrica (TGA).....                                                                                            | 53         |
| <b>5.1.2</b> | <b>ESPONJAS DE PVA.....</b>                                                                                                     | <b>58</b>  |
| 5.1.2.1      | Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).....                                                                                     | 58         |
| 5.1.2.2      | Difração de Raios-X (DRX).....                                                                                                  | 60         |
| 5.1.2.3      | Análise termogravimétrica (TGA).....                                                                                            | 61         |
| 5.1.2.4      | Espectroscopia de reflectância difusa (DRS).....                                                                                | 63         |
| 5.2          | CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA E APLICAÇÃO EM EMI SE DOS FILMES.....                                                                 | 65         |
| <b>5.2.1</b> | <b>Espectroscopia de impedância (EI).....</b>                                                                                   | <b>65</b>  |
| <b>5.2.2</b> | <b>Interferência eletromagnética (EMI).....</b>                                                                                 | <b>70</b>  |
| 5.3          | AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DAS ESPONJAS DE PVA/rGO/TiO <sub>2</sub> PARA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO.....                    | 78         |
| <b>5.3.1</b> | <b>Estudo da radiação para fotodegradação em UVC, UVA e LED</b>                                                                 | <b>78</b>  |
| <b>5.3.2</b> | <b>Avaliação da atividade fotocatalítica das esponjas com diferentes proporções de TiO<sub>2</sub> e rGO.....</b>               | <b>83</b>  |
| <b>5.3.3</b> | <b>Estudo multivariado dos parâmetros operacionais na fotodegradação.....</b>                                                   | <b>84</b>  |
| <b>5.3.4</b> | <b>Efeito do peróxido de hidrogênio na degradação do azul de metileno.....</b>                                                  | <b>86</b>  |
| <b>5.3.5</b> | <b>Acompanhamento temporal da fotodegradação do azul de metileno na luz solar.....</b>                                          | <b>88</b>  |
| <b>6</b>     | <b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....</b>                                                                                           | <b>90</b>  |
|              | <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                                                                         | <b>92</b>  |
|              | <b>APÊNDICE A – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELÉTRICA DOS DERIVADOS DE GRAFENO E DIÓXIDO DE TITÂNIO.....</b>                     | <b>120</b> |

|                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>APÊNDICE B - PESQUISA E RESULTADOS DO<br/>POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET).....</b> | <b>123</b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

## 1 INTRODUÇÃO

Os compósitos surgiram devido à necessidade de substituir os materiais já conhecidos por outros que atendam de maneira mais eficiente a crescente demanda da tecnologia. Materiais compósitos são sistemas multifásicos, que combinam de forma significativa as propriedades das fases que os constituem, de forma que o produto apresenta uma melhor combinação de propriedades. Em um compósito, a matriz é o material contínuo que envolve e sustenta as cargas (partículas ou fibras). Enquanto que as cargas são os materiais dispersos na matriz (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). De forma geral, trata-se da combinação de dois ou mais materiais que resulta em um novo material com propriedades diferentes, quando comparadas com as propriedades dos materiais de forma isolada.

Compósitos poliméricos são materiais formados pela combinação de uma matriz polimérica com cargas que podem modificar suas propriedades (ALFANNAKH, 2022). As propriedades dos compósitos podem variar em função das propriedades das fases que os constituem, da geometria e concentração da carga, do grau de dispersão, natureza da interface, entre outros fatores (SCHOELER, 2016). Dentre as diversas propriedades que podem ser estudadas pode-se destacar a condutividade elétrica, resistência mecânica, estabilidade química, flexibilidade e estabilidade térmica, que quando modificadas e/ou melhoradas, possibilitam que o compósito seja aplicado em diversas áreas (DOGAN; ALTIN; BEDELOĞLU, 2022).

O avanço das pesquisas com compósitos poliméricos tem se destacado nas áreas tecnológicas devido à sua versatilidade e propriedades diferenciadas. Além das aplicações convencionais em setores como indústria de alimentos (embalagens), engenharia automotiva (componentes e peças de carros) e construção civil (telhas, tijolos), têm-se expandido o uso desse material para outros segmentos (EME JR, 2023; YANG *et al.*, 2019). Um desses segmentos é a fotocatalise heterogênea no tratamento de efluentes, onde uma das grandes problemáticas enfrentadas é a presença de compostos orgânicos persistentes, como corantes industriais e pesticidas em águas contaminadas, considerados poluentes (FANG *et al.*, 2015). A utilização dos compósitos poliméricos com partículas de  $\text{TiO}_2$  tem se mostrado uma solução promissora para a degradação desses poluentes (ZHANG, *et al.*, 2019). Esses materiais, na presença de luz ultravioleta (UV), são capazes de atuar como



catalisadores, decompondo os poluentes orgânicos em substâncias potencialmente menos nocivas (SARAVANAN *et al.*, 2022).

Outro setor inovador para compósitos poliméricos é blindagem contra interferência eletromagnética (EMI), um problema cada vez mais relevante em um mundo altamente conectado. O aumento da utilização de dispositivos eletrônicos e das redes sem fio 5G aumenta a poluição por radiação, o que pode causar falhas e mau funcionamento de dispositivos eletrônicos de precisão, e prejudicar a saúde humana (AKRAM *et al.*, 2023). Neste contexto, o desenvolvimento de compósitos reforçados com materiais condutores, como nanotubos de carbono e grafeno, oferece uma alternativa para a blindagem eletromagnética de interferências externas (KAUSAR, 2022). Essa e outras aplicações demonstram que compósitos poliméricos continuam sendo promissores para estudo na ciência de materiais. Isto deve-se à contribuição constante desses compósitos para a inovação em tecnologias sustentáveis e de alta performance.

Diante disso, este trabalho visou sintetizar e estudar as propriedades de compósitos de poli(álcool vinílico) (PVA) e dióxido de titânio acrescidos com óxido de grafeno reduzido (rGO). Adicionalmente, buscou-se avaliar o potencial desses materiais para aplicações em blindagem contra interferência eletromagnética e em processos de fotocatalise heterogênea.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral sintetizar compósitos de PVA com dióxido de titânio reforçado com derivados de grafeno, como óxido de grafeno (GO) ou óxido de grafeno reduzido (rGO). Além disso, avaliou-se a eficiência em blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE) bem como a atividade fotocatalítica destes materiais. A partir disto, os objetivos específicos são:

- Sintetizar e caracterizar compósitos poliméricos de PVA com  $\text{TiO}_2$  e derivados de grafeno (GO e rGO);
- Avaliar a influência da incorporação de diferentes percentuais de  $\text{TiO}_2$ , GO e rGO nas propriedades estruturais dos compósitos de PVA;
- Analisar o desempenho dos compósitos, em forma de filme, para blindagem contra interferência eletromagnética;
- Avaliar o desempenho dos compósitos, em forma de esponjas, para remoção de cor frente ao corante de azul de metileno frente a diferentes radiações.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) (PVA)

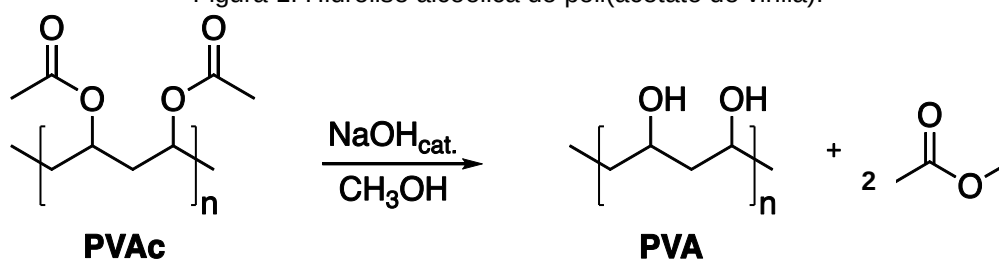
O poli(álcool vinílico) é um polímero solúvel em água e biodegradável produzido industrialmente em larga escala devido à sua gama de aplicações, baixo custo de produção e propriedades funcionais (ALQUERA, 2022). É uma das resinas com maior produção mundial, podendo ser empregada em diversos segmentos devido à suas propriedades e plasticidade, podendo ser encontrado em diferentes formatos como: membrana, fibras ou filme (SILVA, 2012; QING *et al.*, 2020).

Este polímero foi sintetizado por Herrman e Haehnel em 1924 a partir da hidrólise do poli(acetato de vinila) (PVAc) com hidróxido de potássio na presença de etanol, método ainda utilizado (ARANHA; LUCAS, 2001). O PVA, diferentemente dos outros polímeros vinílicos, não pode ser preparado por polimerização do seu respectivo monômero. Isso ocorre por que o monômero do PVA, o álcool vinílico, é instável em seu estado livre, passando por uma reação de tautomerização para o acetaldeído, que é predominante no equilíbrio (PEIXOTO, 2007).

O PVA é semicristalino e possui uma estrutura relativamente simples, composta basicamente por ligações C-C e grupos hidroxilas laterais (BERNI NETO, 2010). A síntese do polímero pode ocorrer por duas rotas, a hidrólise ou a alcoólise do PVAc. Na primeira rota o PVAc sofre hidrólise, na presença de água e bases, e através da reação de adição forma-se o PVA (SCHOELER, 2016). Na segunda rota, a alcoólise, é necessário o uso de um álcool, geralmente metanol ou etanol, em presença de um catalisador. Nesse processo, ocorre uma reação de substituição nucleofílica, resultando na formação do poli(álcool vinílico) (PVA). O catalisador pode ser uma base ou um ácido, sendo este último menos utilizado, uma vez que a reação é mais lenta (PEIXOTO, 2007).

A Figura 1 mostra a reação de hidrólise do poli(acetato de vinila) por alcoólise. A reação para obtenção do PVA geralmente ocorre em duas etapas: na primeira etapa ocorre a polimerização de adição dos monômeros de acetato de vinila; na segunda etapa ocorre a hidrólise alcoólica alcalina do PVAc, produzindo o poli(álcool vinílico).

Figura 1: Hidrólise alcoólica do poli(acetato de vinila).



Fonte: Adaptado de (SILVA, 2016).

O PVA obtido é um copolímero de PVA/PVAc, uma vez que a reação nunca é completa, resultando em um polímero com uma taxa de conversão de grupos funcionais (grau de hidrólise entre 87% e 99% (SILVA, 2016)). A estereoquímica e propriedades físico-químicas do polímero final são dependentes dos métodos de preparação, grau de hidrólise, e das características do PVAc utilizado na reação (ARANHA; LUCAS, 2001). Normalmente, 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. A solubilidade do polímero também varia com a sua massa molar (QING *et al.*, 2020).

O PVA é atóxico, biocompatível, química e termicamente estável, solúvel em água, flexível. Seu processo de produção é relativamente simples e de baixo custo (ISLAM; KARIM, 2010). Além disso, o PVA possui muitos grupos hidroxilas disponíveis que podem ser considerados locais de ativação nas reações de modificações de superfície (QING *et al.*, 2020). Este polímero também apresenta outras propriedades que vêm sendo exploradas com mais frequência, tais como: alta rigidez dielétrica, boa capacidade de armazenamento de carga e boas propriedades ópticas e mecânicas (HDIDAR *et al.*, 2018).

O PVA é utilizado nas indústrias farmacêutica, têxtil, papel, cerâmica, alimentícia, entre outras (ALQUERA, 2022). Porém, algumas propriedades, tais como resistência mecânica e permeabilidade a vapor de água, podem limitar o uso do PVA devido à sua suscetibilidade à umidade. Estas e outras propriedades podem ser aprimoradas, ampliando as possíveis aplicações do PVA (JANG; HAN, 2017). Algumas melhorias podem ser feitas a partir de reticulações, adição de cargas, misturas poliméricas, entre outros processos (ARAÚJO, 2019; ALQUERA, 2022).

### 3.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO

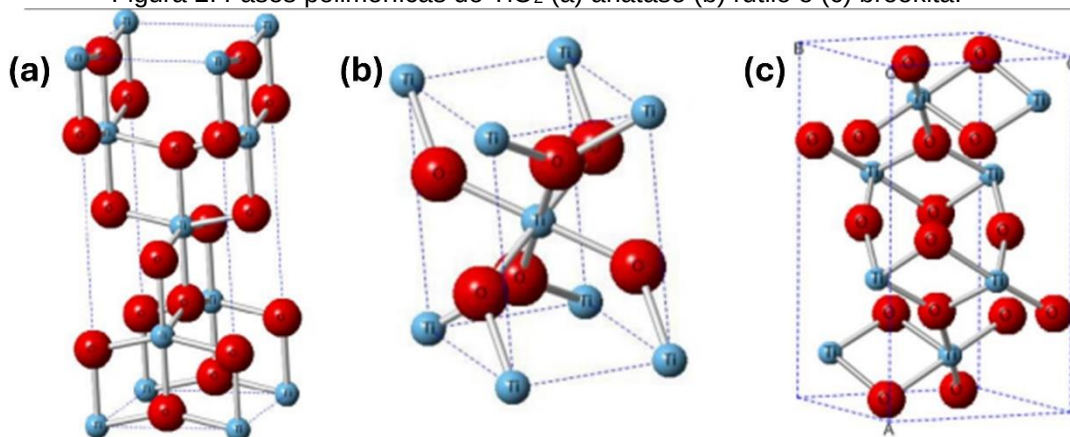
O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um material sólido, semicondutor, cuja produção cresceu no início do século 20, com intuito de substituir os óxidos tóxicos, como o óxido de chumbo e de zinco, que eram muito utilizados na produção de tintas (ALBANO, 2020).

Os materiais sólidos podem ser classificados a partir de suas propriedades, dentre elas, a capacidade de conduzir elétrons, dividindo-se entre condutores, semicondutores e isolantes. Estes materiais possuem 2 regiões energéticas, nas quais os elétrons estão distribuídos, são elas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (OLIVEIRA, 2018). A banda de valência é a região de menor energia em um material sólido, onde os elétrons estão ligados aos átomos e possuem mobilidade limitada. Já a banda de condução é a região de maior energia, onde os elétrons estão livres para se moverem através do material. Quanto mais próxima a banda do núcleo atômico, maior a energia associada ao elétron presente (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

Os semicondutores são aqueles que possuem uma condutividade considerada intermediária, na ordem de  $10^{-6}$  e  $10^4$  S/m, e são considerados promissores para diversas aplicações. Eles possuem baixo consumo de energia e quando exposto a uma polarização, permitem a passagem de corrente elétrica em apenas uma direção. Essa polarização cria uma zona de recombinação e consequentemente os elétrons e as regiões vazias na BV após o elétron ser excitado da BV para a BC (lacunas), se eliminam. Isto ocorre pois o fluxo de ambos se encontra (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

O  $\text{TiO}_2$  é um sólido cristalino que tem como principais fases cristalográficas a anatase (tetragonal), a *brookita* (ortorrômbica) e a rutilo (tetragonal). Essas estruturas do  $\text{TiO}_2$  estão ordenadas em cadeias de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , em que a valência do titânio é de +4. Todas as fases podem ser encontradas na natureza, sendo a anatase e rutilo as mais comuns, e esta última termodinamicamente mais estável. A Figura 2 mostra as fases do  $\text{TiO}_2$  (ALBANO, 2020).

Figura 2: Fases polimórficas do  $\text{TiO}_2$  (a) anatase (b) rutilo e (c) brookita.



Fonte: Adaptado de (MACHADO, 2016).

As principais diferenças entre as estruturas estão na orientação espacial dos octaedros de  $\text{TiO}_6$ , nos comprimentos de ligação e nos ângulos das ligações Ti-O. Estas diferenças resultam em diferentes densidades eletrônicas nas bandas, influenciando diretamente as propriedades óptico-eletrônicas (OLIVEIRA, 2018). Dentre as formas alotrópicas mais comuns do  $\text{TiO}_2$ , a mais explorada e fácil de encontrar é a anatase, uma fase metaestável que pode ser transformada em rutilo, se exposta à altas temperaturas. Esta fase possui atividade fotocatalítica muito interessante, o que torna este material promissor para diversas aplicações (MONTERO, 2016).

Em se tratando de escala industrial, no Brasil foram produzidas cerca de 145.000 toneladas de concentrado de titânio, em 2019, o que corresponde a 90.000 toneladas de  $\text{TiO}_2$  e equivale a 1,2% da produção mundial (HEIDER, 2021). Os pigmentos de titânio podem ser produzidos comercialmente por 2 processos. O chamado processo sulfato utiliza a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) ou escória titanífera como matéria prima, que é misturada com ácido sulfúrico, formando-se o sulfato de ferro, que é removido em seguida. O hidróxido de titânio formado é precipitado por hidrólise, filtrado e calcinado. O processo cloreto também utiliza a ilmenita como matéria prima, que reage com o cloro gasoso, formando cloretos de ferro e precipitando o  $\text{TiO}_2$ . O cloreto de ferro é removido e pode ser reutilizado, enquanto o  $\text{TiO}_2$  é purificado (MAIA, 2001; MONTERO, 2016). Em escala laboratorial o  $\text{TiO}_2$  pode ser obtido por rotas gasosas ou líquidas, dentre elas estão: condensação, *sputtering*, evaporação, plasma, *physical vapor deposition* (PVD), hidrotermal, precipitação, solvotermal, *chemical*

*vapor deposition* (CVD), sol-gel, sendo estes dois últimos os mais comuns em síntese gasosa e líquida, respectivamente (FRANCATTO, 2016; MACHADO, 2016).

Dentre as propriedades do  $\text{TiO}_2$  pode-se citar alta resistência aos raios ultravioletas (UV), atoxicidade, biocompatibilidade, alto índice de refração, estabilidade química em ampla faixa de pH e baixo custo (MAKKAR; AGARWALA; AGARWALA, 2014; TAHIR; AMIN, 2015; VALADARES, 2017). As características e propriedades do  $\text{TiO}_2$  podem ser modificadas a partir de alguns fatores como o tamanho da partícula, impurezas, dopantes, defeitos, morfologia da superfície, além da estrutura cristalina. Esses fatores vão influenciar também nas aplicações do material (OLIVEIRA, 2018).

As aplicações do  $\text{TiO}_2$  são direcionadas a partir das propriedades do material obtido. Atualmente o emprego de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  tem sido muito promissor, principalmente na áreas de fotocatalise, produção de hidrogênio, antibactericida, corante alimentar e produção de energia solar devido à seu custo acessível, estabilidade química e poder oxidativo (FANG *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2019; KOCIJAN *et al.*, 2022). As aplicações na área de fotodegradação de poluentes têm como limitação o valor do *band-gap* das fases rutilo e anatase que é de 3,0 e 3,2 eV respectivamente, cuja absorção é na região do ultravioleta. Além disso, o  $\text{TiO}_2$  tem uma alta taxa de recombinação do par elétron-lacuna fotogerados, o que pode reduzir a eficiência global de degradação de poluentes (SUN; XU, 2010).

### 3.3 GRAFENO E DERIVADOS

O carbono está presente em mais de 90% das substâncias químicas conhecidas e, devido às suas propriedades eletrônicas, apresenta diferentes formas alotrópicas. Essa característica permite ao carbono formar substâncias simples com propriedades distintas, como o grafite, diamante e fulereno (OLIVEIRA, 2017).

Até a década de vinte, os alótropos de carbono mais conhecidos e estudados eram o diamante e o grafite, devido sua versatilidade e organização estrutural. Por volta de 1930 e 1935 Landau e Peierls sugeriram que os cristais perfeitos poderiam ser termodinamicamente instáveis, especialmente em dimensões reduzidas (NOVOSELOV *et al.*, 2004). Porém, com o avanço da tecnologia e das pesquisas, foram feitas novas descobertas e outras estruturas do carbono com hibridização  $\text{sp}^2$  passaram a ser conhecidas, entre elas: fulereno, nanotubo de carbono (NTC) e o

grafeno, materiais promissores no desenvolvimento tecnológico (LENZ, 2002; MACHADO, 2012).

O grafeno é material bidimensional composto por uma camada de átomos de carbono dispostos em estruturas hexagonais e com espessura de um átomo (GRAPHENE-INFO, 2022). Este material e seus derivados exibem propriedades únicas, como elevada condutividade elétrica e flexibilidade, e podem ser usados de diversas formas, seja como substratos ou carga para produzir materiais avançados com propriedades diferenciadas (MARASCHIN, 2016). O grafeno, quando combinado com outro material, pode conferir ao produto propriedades antimicrobianas, maior resistência mecânica e térmica e até condutividade elétrica. Essas propriedades permitem o emprego desse material em áreas diversas, geração de energia, sensores, farmacêutica, biomédica, entre outras (GRAPHENE-INFO, 2022).

O grafeno é basicamente constituído de átomos de carbono que formam uma estrutura hexagonal onde cada átomo de carbono está ligado aos seus três átomos vizinhos através de ligações sigma,  $sp^2$ , com ângulos de  $120^\circ$  e de aproximadamente 0,24 eV. Além disso, ele é bidimensional e não apresenta defeitos, o que torna o mesmo um material com características físico-químicas diferenciadas (ZHOU *et al.*, 2007; SOUZA, 2014) .

O grafeno pode ser obtido através de duas abordagens: *top-down* e *bottom-up*. A primeira consiste basicamente em separar as camadas da grafite, produzindo folhas individuais ou pequenos empilhamentos (nanoplaquetas). Como exemplo tem-se a esfoliação micromecânica utilizando fita, empregado por Geim e Novoselov (2007) e a esfoliação química em fase líquida (GEIM; NOVOSELOV, 2007; SANTANA, 2019). Já na abordagem *bottom-up* a obtenção é feita a partir de moléculas simples de carbono como o metano, que reagem para formar o material. Como exemplo pode-se citar a deposição de vapor químico (do inglês *chemical vapor deposition* (CVD)) e crescimento epitaxial (SANTANA, 2019; VIEIRA, 2019). A qualidade do grafeno obtido vai variar de acordo com o material de partida e método utilizado.

A estrutura de anéis hexagonais do grafeno permite que o material apresente excelentes propriedades mecânicas, cuja resistência mecânica é de uma natureza única, jamais alcançada por outro material (1 TPa de módulo de Young). Além da resistência mecânica, pode-se citar também elevada condutividade elétrica (2104 S.  $cm^{-1}$ ), térmica (5000 W  $m^{-1} K^{-1}$ ) e ótica (absorve até 2,3% da luz), a baixa toxicidade, a alta área superficial (2.630  $m^2 g^{-1}$ ), a boa flexibilidade, a elevada transmitância ótica

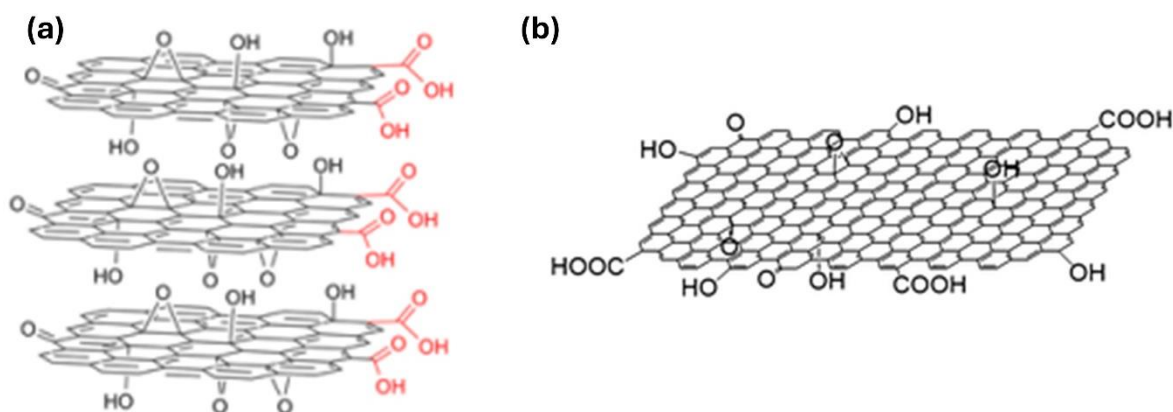


(98%) e a alta mobilidade de elétrons ( $23.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) (ELSHAHAWY *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2022) . Essas propriedades tornam esse material promissor para ser utilizado em diversas áreas, dentre elas tem-se: eletrônica, spintrônica, transistores, geração de energia, biossensores, supercapacitores, telas sensíveis ao toque, baterias e purificação de água (VIEIRA, 2019; GRAPHENE-INFO, 2022)

O óxido de grafeno (GO) é um material obtido a partir da oxidação do óxido de grafite, que dispersa com facilidade em água e em vários outros solventes (GRAPHENE-INFO, 2022). A rota química é uma das mais utilizadas para obter o óxido de grafeno, onde grupos funcionais oxigenados como epóxidos, hidroxilas e grupos carboxílicos são inseridos na rede de grafeno, aumentando o espaçamento entre as camadas, que passa de 0,335 nm (típico da grafite) para cerca de 0,625nm no óxido de grafeno (HE *et al.*, 1998).

Dentre as rotas químicas conhecidas para a síntese do óxido de grafite estão a de Brodie, Staudenmaier e Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958; BRODIE, 1860; STAUDENMAIER, 1898). Neste trabalho, o método escolhido foi o de Hummers modificado, onde basicamente é adicionado à grafite, ácido sulfúrico, permanganato de potássio, água destilada e em seguida peróxido de hidrogênio. O precipitado obtido é lavado, obtendo-se óxido de grafite e após sonicação tem-se o óxido de grafeno. (GRAPHENE-INFO, 2022). A Figura 3 mostra a estrutura do óxido de grafite e óxido de grafeno.

Figura 3: Estrutura do (a) óxido de grafite e (b) óxido de grafeno



Fonte: (AOYAMA *et al.*, 2020; PEREGRINO, 2014)

Os grupos oxigenados presentes no óxido de grafeno atribuem ao mesmo uma elevada hidrofiliabilidade, o que facilita a dispersão das partículas em solventes, matrizes poliméricas e outros materiais (WOO *et al.*, 2019).

De forma geral não é muito fácil produzir grafeno monocamada, e por isso são estudadas metodologias para sintetizar derivados de grafeno cujas propriedades sejam semelhantes às do grafeno monocamada. O óxido de grafeno reduzido (rGO) é um material que, quando obtido na forma de nanofolhas, pode apresentar características semelhantes às do grafeno. O rGO pode ser obtido a partir da redução do GO por meio de redução química, eletroquímica, hidrotermal, solvotermal, radiação ultravioleta, térmica e por fluidos supercríticos. (XIE; ZHOU; HUANG, 2019; KHAN; SHAIDA, 2023) . O processo de redução pode afetar as propriedades do rGO obtido, porque os grupos oxigenados são removidos e defeitos são inseridos na estrutura, e tudo isso dependerá do processo utilizado. Além disso, o rGO produzido apresenta mudanças em sua estrutura/morfologia, propriedades químicas, molhabilidade, energia de superfície, condutividade térmica e elétrica. O rGO geralmente apresenta maior condutividade térmica e elétrica, quando comparado com o GO. Isso ocorre devido à redução dos grupos oxigenados na estrutura e da restauração da rede de conjugação  $\pi$  (LIU *et al.*, 2022).

Dentro os vários processos utilizados para sintetizar o rGO tem-se a rota química, que utiliza agentes redutores para remover os grupos oxigenados da estrutura. Dentre os agentes redutores pode-se destacar o borohidreto de sódio, ácido ascórbico (vitamina C), a hidrazina, e outros (KHAN; SHAIDA, 2023). Sendo os mais comuns o  $\text{NaBH}_4$  e a hidrazina. Estes reagentes porém, vêm sendo substituídos por outros, ambientalmente mais amigáveis, ou por métodos não químicos, como a redução térmica ou por fluidos supercríticos (DESTIARTI *et al.*, 2024).

### 3.4 COMPÓSITOS

O mercado dos materiais compósitos tem expandido cada vez mais, pois tem-se percebido a necessidade de produzir materiais com propriedades diferentes daqueles que já estão disponíveis no mercado. Os compósitos são materiais obtidos a partir da combinação de diferentes materiais, que geralmente consiste em uma matriz e uma carga. A matriz é o material que envolve e suporta a carga, que por sua vez fornece as propriedades diferentes ao material composto, quando comparado às

fases separadamente. Essas novas propriedades torna o compósito um material promissor para uma gama de aplicações (CALLISTER; RETHWISCH, 2009).

De acordo com Callister (2009) os compósitos podem ser classificados em três grupos, particulado, estrutural ou fibroso e o que vai diferenciar será o tipo de material utilizado como carga (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Já com relação à matriz, as mais comuns são: polimérica, metálica ou cerâmica. Cada tipo de matriz e carga vai inferir ao material uma característica única que pode ser explorada, o que possibilita o emprego desse material em diversas áreas, dentre elas: setor automotivo, construção civil, esportes, lazer, aeroespacial e farmacêutico (MOREIRA, 2009)

Os compósitos poliméricos são explorados e utilizados pelas indústrias por apresentarem propriedades interessantes para a produção de vários produtos. Dentre essas propriedades pode-se citar: flexibilidade, rigidez, leveza, facilidade de manuseio, resistência química e mecânica (MARINUCCI, 2019; EME JR, 2023). Apesar do processo de obtenção nem sempre envolver solubilização ou descaracterização da matriz polimérica, o produto final geralmente apresenta propriedades superiores às dos materiais isolados (REIS, 2019).

Os compósitos poliméricos podem apresentar características termorrígidas ou termoplásticas, a depender do polímero utilizado como matriz na síntese. (BARBOSA, 2011). A quantidade e o tipo de carga adicionada devem ser escolhidos com atenção, pois as interações entre a matriz e a carga influenciam diretamente nas novas propriedades do material (CALLISTER; RETHWISCH, 2016). Geralmente a proporção entre a matriz e a carga é expressa por fração mássica (m/m), usada para particulados, ou fração volumétrica (m/v), usada para fibras (ZANCHETTA, 2018).

As cargas com dimensões menores, microscópicas e nanométricas, podem promover uma maior área de contato entre a matriz e a carga, resultando em uma interação interfacial, o que é de grande importância para o compósito produzido (CALLISTER; RETHWISCH, 2009). Além disso, a proporção entre a matriz e a carga adicionada também tem grande relevância pois, juntamente com o fator dimensão da carga, promovem um aumento na estabilidade térmica, resistência mecânica, rigidez, condutividade, entre outras propriedades (CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Compósitos à base de PVA continuam a ser amplamente explorados, uma vez que o PVA é um polímero versátil, com características ideais para produzir dispositivos flexíveis que podem ser utilizados em diversas áreas (ASLAM; KALYAR; RAZA, 2018). Os compósitos obtidos à base de PVA podem conter cargas: metálicas,

inorgânicas ou carbonáceas, possibilitando seu emprego em sensores, dispositivos eletrônicos, fotocatalise, entre outros. Geralmente compósitos com cargas com percentual abaixo de 5% são mais estudados, a fim de avaliar a interação e os efeitos dessa carga na matriz (MOULAY, 2015).

### 3.4.1 Compósitos PVA/TiO<sub>2</sub>

Compósitos de PVA contendo dióxido de titânio vem sendo estudados por pesquisadores a fim de avaliar o efeito que ele pode causar nas propriedades mecânicas, térmicas, entre outras, da matriz. Em 2015, Khatuua *et al.* sintetizaram um compósito de PVA/TiO<sub>2</sub> a fim de ser utilizado como sensor para medir umidade relativa (UR). O compósito foi preparado a partir da mistura da solução de PVA 3% a 15% (em massa). Fibras óticas padrão foram revestidas com filmes compósitos de PVA/TiO<sub>2</sub> (0,5% a 5% em massa de TiO<sub>2</sub>) utilizando-se a técnica *dip coating*. O compósito foi colocado em uma câmara de umidade a fim de se avaliar o ponto de orvalho e UR a partir do monitoramento da câmara. A UR foi investigada a partir da exposição da fibra revestida a uma solução salina criando ambiente com umidade de 9%, 25%, 48%, 72%, 83% e 95% (KHATUAA *et al.*, 2015).

A análise termogravimétrica (TGA) mostrou um aumento de 60°C na temperatura de decomposição do compósito em relação à fibra sem deposição do compósito. O teste de UR mostrou que o compósito aumentou o sinal de detecção à medida que a UR aumentou e seu desempenho de sensibilidade foi melhor quando comparado com o PVA e o TiO<sub>2</sub> puros. O ensaio de repetibilidade mostrou que a fibra revestida mantém seu desempenho por 3 ciclos. Por fim, os autores testaram o desempenho elétrico do compósito, variando o percentual de umidade. Foi observado que na faixa de umidade mais baixa, a mudança de capacitância com percentual de UR é menor, e mais acentuada em percentuais de UR mais alta.

Khairy *et al.* (2020) sintetizaram nanocompósitos de PVA/TiO<sub>2</sub> com o objetivo de estudar o comportamento das propriedades elétricas do filme formado com diferentes percentuais de TiO<sub>2</sub>. Os filmes foram preparados pela técnica de *solution casting*, onde a solução de PVA foi preparada com diferentes percentuais de TiO<sub>2</sub> em massa, foram adicionados (0,037%; 0,185%; 0,370%; 1,852%; 3,704% e 37,037%). Em seguida a solução foi vertida na placa de Petri e seca à 40°C em estufa por 5 dias. A caracterização elétrica das amostras (2 cm x 2 cm) mostrou que a constante

dielétrica ( $\epsilon'$  - capacidade de armazenamento de energia) diminui com o aumento da frequência, tornando-se constante em frequências mais altas.

O valor de  $\epsilon'$  foi avaliado em função do teor de  $\text{TiO}_2$  em frequências baixas, e os resultados mostraram que arranjo dipolar do grupo hidroxila no PVA e outras polarizações nos nanocompósitos mudaram de forma não linear com o aumento do teor de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , pois o compósito com 1,852% de carga foi o que apresentou maior valor de  $\epsilon'$ . Além disso,  $\epsilon'$  diminui em alta frequência (1 MHz) para todas as amostras, indicando o desempenho dielétrico dos nanocompósitos de PVA/ $\text{TiO}_2$ , isso mostra que as estruturas bipolares do PVA variam de forma irregular com o conteúdo de  $\text{TiO}_2$ . Os autores também observaram que o compósito com 37,037% pode ser usado como material dielétrico de alta qualidade porque possui os valores mais baixos de  $\epsilon''$  (perda dielétrica) e  $\tan \delta$  (tangente de perda).

O desempenho dielétrico sob efeito de temperatura mostrou que os valores de  $\epsilon'$  aumentam de forma não linear com o aumento da temperatura. O compósito analisado foi o de 1,852% e mostrou que em frequências mais baixas o aumento foi mais significativo devido à polarização interfacial. Entre todos os nanocompósitos, o compósito que continha 1,852% em peso de  $\text{TiO}_2$  apresentou valores de propriedades dielétricas mais promissoras, bem como alta condutividade, tornando um bom material para estudos futuros (KHAIRY *et al.*, 2020).

### 3.4.2 Compósitos PVA/GO ou PVA/rGO

Compósitos de PVA contendo GO ou rGO vêm sendo estudados por pesquisadores devido à combinação de propriedades desses materiais apresentar valores promissores, que possibilitam a ampliação de aplicações destes materiais. Ghosh *et al.* (2020) sintetizaram filmes de PVA-rGO para estudar as propriedades elétricas com potencial aplicação em dispositivos. As amostras foram obtidas pela técnica de *solution casting*. A solução de PVA foi misturada com uma solução de GO e em seguida adicionou-se hidrazina a esta solução e deixou-se misturando por uma noite. Por fim, a solução foi vertida em placa de Petri e deixada secar. As concentrações de rGO variaram entre 0,5% e 2% em peso em relação ao PVA. Os parâmetros dielétricos do nanocompósito com 2% em peso de rGO-PVA foram analisados em campo magnético zero sob temperaturas diferentes. Os autores observaram que  $\epsilon'$  (real) e  $\epsilon''$  (imaginário), partes da constante dielétrica, diminuem

com o aumento da frequência de 0 a 1,5 MHz para qualquer temperatura. O valor das componentes dielétricas ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) aumenta com o aumento da temperatura para qualquer frequência específica. O módulo elétrico ( $M'$ ) apresentou valores baixos em regiões de baixa frequência e aumentou com o aumento da frequência. Sabendo que os parâmetros dielétricos  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  mudam com o campo magnético (H) os autores constataram que na frequência de 100 kHz o  $\epsilon'$  reduz 2,5% com o aumento do H (campo magnético) de 0 para 1T. Além disso, os autores mediram a magnetorresistência do rGO e descobriram que ela é muito pequena, e que os parâmetros avaliados ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ,  $M'$  e  $M''$ ) dos nanocompósitos, em campos magnéticos (H) diferentes de zero, não dependem das orientações relativas do campo elétrico e do campo magnético (GHOSH *et al.*, 2020).

Em 2022, Muhamad *et al.* sintetizaram um compósito de PVA/GO com potencial para ser usado como sensor para detecção de pesticida carbaril. Os filmes foram obtidos a partir da técnica de *spin-coating*, e foram depositados em um substrato de vidro revestido com ouro. O filme foi usado como sensor óptico baseado no método da espectroscopia de ressonância plasmônica de superfície (SPR) da água comparado com o do pesticida carbaril. Os autores detectaram que quanto maior a concentração do pesticida, maior o deslocamento no ângulo SPR. Este fato indicou que o filme compósito é capaz de detectar pesticidas. Os autores fizeram um estudo comparativo do compósito preparado por eles com os já utilizados na literatura, contendo outras composições (pontos quânticos de grafeno ou de seleneto de cádmio/sulfeto de zinco, rGO/Ag) também usados para detecção de pesticidas. Os resultados mostraram que neste estudo o sensor é de baixo custo, tem alta sensibilidade de detecção (0,02 ppb, partes por bilhão) enquanto na literatura o menor valor foi de 0,36 ppb para pontos quânticos de grafeno, e 0,03 ppb para pontos quânticos de seleneto de cádmio/sulfeto de zinco. Além disso, o processo é fácil de operar, é estável e tem reprodutibilidade quando comparado aos métodos que usam enzimas e anticorpos. (MUHAMAD *et al.*, 2022).

### 3.4.3 Compósitos PVA/TiO<sub>2</sub>/GO ou rGO

Compósitos ternários de PVA/TiO<sub>2</sub>/GO ou PVA/TiO<sub>2</sub>/rGO estão sendo estudados na literatura devido à sinergia entre os componentes, que pode resultar em materiais com propriedades avançadas e multifuncionais. As aplicações podem

abranger desde a área elétrica até a fotocatalise. Em 2020, Elshahawy *et al.* usaram PVA e PAAc (poli(ácido acrílico)) como matriz hospedeira para óxido de grafeno e dióxido de titânio. O compósito foi testado para tratamento de efluente através da sua atividade fotocatalítica. Eles produziram uma série de hidrogéis (PVA/PAAc) obtidos a partir da copolimerização de soluções homogêneas de misturas de ácido acrílico e PVA com diferentes composições, induzida por radiação gama( $\gamma$ ) ( $^{60}\text{Co}$ ) a 10, 15, 20 e 30 kGy. Os autores chegaram a uma composição considerada ideal que correspondia a 60/40% de PAAc/PVA respectivamente. Para sintetizar os hidrogéis com as cargas, os autores usaram 6% de GO ou rGO e 10% de  $\text{TiO}_2$  (em peso) que foram adicionados a uma solução 20% em peso de PVA/PAAc. A solução foi levada a uma sonda ultrassom até completar a homogeneidade e em seguida foi exposta à radiação gama ( $\gamma$ ) de 25 kGy (ELSHAHAWY *et al.*, 2020).

A atividade fotocatalítica foi testada para o corante DB71 e os autores observaram que o  $\text{TiO}_2$ -rGO é mais eficiente quando comparado com o  $\text{TiO}_2$ -GO. Esta observação foi atribuída à estrutura condutora do rGO, que facilita o transporte dos elétrons, atuando como co-catalisador. Foi observado que a taxa de fotodescoloração aumenta com o aumento da concentração do corante em soluções de 20 a 40 mg/L, o que foi atribuído à alta área superficial e aos sítios ativos disponíveis no fotocatalisador. Porém, acima desse valor, essa taxa sofre uma redução. Além disso, a matriz isolada (PVA/PAAc) tem uma adsorção insignificante no escuro, mas que aumenta quando exposta à luz UV. Este fato foi atribuído ao aumento na mobilidade das moléculas do corante durante a exposição (ELSHAHAWY *et al.*, 2020).

Ainda neste trabalho, o estudo de pH mostrou que a fotodescoloração dos compósitos não mostra alteração significativas em pH entre 2 e 8. Em pH 10 houve uma ligeira redução na fotodescoloração. Partiu-se do pressuposto que, em pH superior ao Ponto de Carga Zero (PCZ), a superfície dos nanocompósitos passa a ser negativamente carregada, induzindo a repulsão eletrostática entre o corante DB71 e o nanocompósito, reduzindo a atividade de fotodescoloração. Também foram explorados a porcentagem de fotodescoloração em função do  $\text{H}_2\text{O}_2$  sob irradiação UV. Foi observado que a fotodescoloração dos hidrogéis nanocompósitos foi potencializada na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A porcentagem de descoloração aumentou conforme a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta até 2 mL/L e ocorre uma ligeira diminuição acima desta concentração. Essa redução foi atribuída ao efeito eliminador de radical hidroxila do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Por fim, os autores testaram a reutilização do material por 10 vezes

sob irradiação UV e concluíram que até o oitavo ciclo o percentual de fotodescoloração é de 90% para o compósito (PVA/PAAc)-TiO<sub>2</sub>-rGO, tornando-o promissor para proteção prática do meio ambiente (ELSHAHAWY *et al.*, 2020).

Em 2018 Lai *et al.* fizeram estudos com PVA/rGO e carvão ativado na forma de filmes, formando o compósito PVA/rGO@CA que exibiu uma condutividade notável e eficácia para blindagem de interferência eletromagnética (EMI). O compósito foi sintetizado variando o percentual de carvão e de rGO, todos pelo método de evaporação de solvente. O valor de condutividade foi de 10,90 S/m para o compósito com cerca de 10% de carvão e apenas 1% de rGO. Além disso, o valor de condutividade aumentou com o aumento do percentual de rGO. Segundo os autores a adição de carvão ativado (CA) ao compósito PVA/rGO aumenta a concentração efetiva de rGO e facilita a formação de uma rede condutiva. A condutividade dos compósitos mostrou comportamento de percolação típico, com um aumento na condutividade observado conforme o conteúdo total de enchimento aumenta de 0 a 10% em peso. O limite de percolação para o complexo rGO@CA foi tingido com um percentual que apenas 0,17% em peso (LAI *et al.*, 2018).

Os valores de eficiência contra blindagem eletromagnética (EMI SE) dos compósitos PVA/rGO@CA-10 com diferentes valores de rGO foi testado na banda -X (8,2-12,4 GHz). Os autores observaram que a blindagem para PVA/rGO@CA-10 aumenta com o aumento do teor de rGO, o que é atribuído ao aumento da condutividade elétrica. Os valores médios de EMI SE dos compósitos PVA/RGO@CA com 5% e 10% em peso de carga são 8,4 dB e 14,0 dB, respectivamente, indicando que 85,5% e 96,0% da radiação eletromagnética é bloqueada pelo material de blindagem. O excelente desempenho de blindagem EMI dos filmes (0,8 mm) com carga de rGO tão baixa (< 1,0% em peso) é atribuído à alta quantidade de portadores de carga livre, altos dipolos elétricos e excelentes vias condutoras. O EMI SE também foi avaliado em relação a espessura da amostra e os autores observaram que à medida que a espessura aumentou, o valor de EMI SE também aumentou passando de 14 dB no compósito de 0,8 mm para 23 dB e 25,6 dB para os compósitos com espessura de 1,5 mm e 2,0 mm respectivamente. Os autores concluíram que uma estrutura de rede condutora contínua de rGO-CA-rGO é desenvolvida na matriz isolante de PVA que interage com a onda de radiação incidente e ajuda a melhorar o desempenho da blindagem EMI. Desta forma, o caminho condutor interno bem formado 3D rGO-CA-rGO interconectado é considerado a principal origem da alta



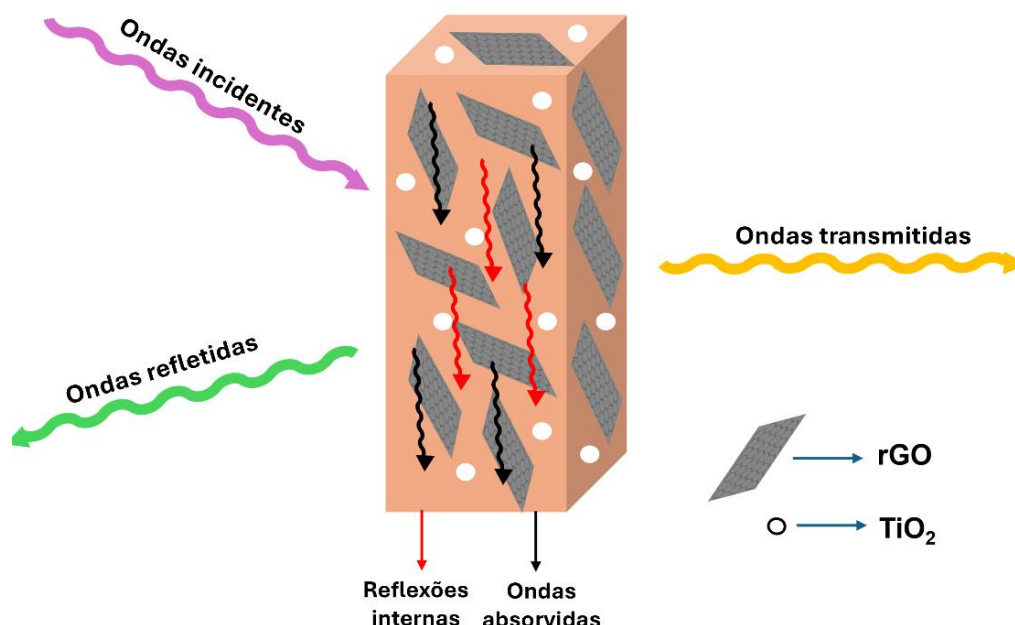
condutividade e excelente desempenho de blindagem EMI. Os compostos fabricados também exibem excelente estabilidade sob ciclos de flexão-liberação, mostrando as características promissoras deste material para aplicações flexíveis de blindagem EMI (LAI *et al.*, 2018).

### 3.5 INTERFERÊNCIA ELETROMAGNÉTICA

A interferência eletromagnética (EMI) é um fenômeno indesejado que ocorre quando sinais eletromagnéticos, provenientes de diferentes fontes (como interfaces eletrônicas de alta frequências e tecnologias 5G), interferem no funcionamento de dispositivos eletrônicos. Essas fontes que emitem radiação acabam provocando poluição eletromagnética (EM), que em grandes quantidades, é considerada nociva tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente (ZACHARIAH *et al.*, 2022). Para mitigar esse problema, a comunidade científica tem desenvolvido tecnologias de blindagem contra EMI, visando reduzir a propagação dessas frequências (WANG *et al.*, 2022).

A blindagem de EMI utiliza materiais e técnicas para bloquear ou reduzir a penetração de radiações eletromagnéticas em dispositivos eletrônicos. Esse bloqueio minimiza os efeitos de interferências que podem comprometer o funcionamento de equipamentos. A proteção é feita a partir do revestimento do equipamento com materiais condutores ou magnéticos capazes de bloquear ou atenuar as ondas eletromagnéticas externas (SHEN; ZHAI; ZHENG, 2014). Quando a onda eletromagnética atinge o material usado para bloquear a EMI, ela interage com o meio através de mecanismo de reflexão, absorção e transmissão. Dentre estes mecanismos, a radiação refletida pelo material usado para blindagem, pode ser prejudicial ao meio ambiente e à saúde humana (CHUNG, 2020). A Figura 4 ilustra esse processo para o caso de um compósito contendo rGO e TiO<sub>2</sub>. A onda refletida ou transmitida é considerada prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente.

Figura 4: Representação genérica dos mecanismos de blindagem EMI para o filme compósito rGO/TiO<sub>2</sub>/PVA: Onda incidentes (roxo), refletidas (verde), transmitidas (amarelo), múltiplas reflexões internas (vermelho) e ondas absorvidas.



Fonte: Adaptado de (WANG *et al.*, 2023; CARVALHO *et al.*, 2024)

A adaptação de dispositivos para funcionarem com mecanismos de absorção, tem sido uma das abordagens utilizadas por pesquisadores, para desenvolver dispositivos usados em blindagem de EMI. Para isso tem-se utilizado materiais de pequena escala, por exemplo: materiais nanométricos. A eficácia da blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE) é medida em decibéis e corresponde à perda de potência resultante da blindagem (CHUNG, 2001; SHEN; ZHAI; ZHENG, 2014; CHOI *et al.*, 2023). Essa perda é dividida em duas categorias: perda por absorção e perda por reflexão. Esses fatores estão relacionados, respectivamente, às propriedades de perda dielétrica e condutividade elétrica do material. O mecanismo de perda ocorre quando a onda eletromagnética incidente interage com o material e se propaga através do compósito. Parte dessa onda é refletida, devido ao baixo valor de resistividade elétrica do rGO (Figura A5), que neste caso possui cargas livres para interagir com a onda, resultando no processo de reflexão (CHOI *et al.*, 2023). Outra parte da onda é absorvida e dissipada dentro do material. Isso ocorre devido à

interação com o  $\text{TiO}_2$ , devido sua resistividade e formação de dipolos elétricos, resultando no processo de absorção (PRINCE *et al.*, 2024). Além disso, uma fração da onda pode passar através do material e é transmitida, o que não é desejado, por não interagir com o material. Ainda há as múltiplas reflexões internas, que ocorrem dentro do material, mas que possui influência mínima no processo (CHUNG, 2020; CHOI *et al.*, 2023).

Nos últimos anos, o interesse por estudos que envolvem materiais capazes de eliminar a radiação, emitida por dispositivos eletrônicos, tem crescido significativamente (JOVANOVIĆ *et al.*, 2023). Tradicionalmente, esses materiais são à base de metais, porém, podem ser substituídos por compósitos poliméricos condutores, que oferecem vantagens como baixo custo, facilidade de processamento e flexibilidade (LI *et al.*, 2006; LAI *et al.*, 2018). Estudos feitos por Shen *et al.* (2014) mostram que o GO grafitizado em filmes flexíveis pode aumentar a eficácia contra EMI. Isto porque a grafitização do GO aumenta a densidade de ligações  $\pi$ , aumentando a condutividade dos filmes, favorecendo o processo de reflexões no mecanismo de blindagem de EMI (SHEN; ZHAI; ZHENG, 2014). Zhang *et al.* (2023) estudaram a eficácia da blindagem eletromagnética em filmes de rGO com sulfona de poliéster (PES). Os autores observaram que os filmes apresentaram melhora no valor de EMI SE à medida que a quantidade de rGO aumentava, sendo o melhor compósito que continha o percentual de 7,39% em massa de rGO (ZHANG, Yi *et al.*, 2023). Diante disto, nosso trabalho focou em estudar a eficiência de filmes compósitos de PVA/ $\text{TiO}_2$ / GO ou rGO em blindagem de EMI.

### 3.6 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A poluição das águas é um dos principais desafios ambientais enfrentados atualmente, afetando diretamente a saúde dos ecossistemas e das populações humanas. A contaminação dos corpos hídricos por substâncias químicas, resíduos industriais e domésticos compromete a qualidade da água, dificultando seu uso para consumo, agricultura e lazer (CHEN *et al.*, 2020). Além de impactar a biodiversidade aquática, os poluentes tóxicos acumulam-se ao longo da cadeia alimentar, colocando em risco a saúde de diversas espécies, incluindo a humana (KOCIJAN *et al.*, 2022).

Dentre os poluentes industriais, os corantes sintéticos usados em setores como têxtil, farmacêutico, alimentício, papel e couro representam uma grave ameaça à qualidade da água. Esses corantes são compostos químicos resistentes à degradação

natural e, quando lançados nos cursos d'água, conferem cores intensas e persistentes, bloqueando a luz solar e comprometendo a fotossíntese das plantas aquáticas (AL-TOHAMY *et al.*, 2022). Além disso, muitos desses corantes são tóxicos ou potencialmente cancerígenos, agravando os riscos ambientais e à saúde pública.

Uma solução promissora para tratar a poluição por corantes industriais é a fotocatalise. Esse processo envolve o uso de catalisadores, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), ativados pela luz para gerar radicais livres capazes de decompor poluentes orgânicos em subprodutos menos nocivos (BHATTACHARYYA *et al.*, 2014). A fotocatalise é eficiente na degradação de alguns corantes, pois consegue romper as ligações químicas desses compostos, tornando-os menores e consequentemente mais fáceis de serem tratados e retirados do ambiente. Além disso, essa técnica pode utilizar luz solar natural, sendo uma alternativa sustentável para o tratamento de águas contaminadas (THALGASPITIYA *et al.*, 2020).

O uso de compósitos tem potencial para aprimorar ainda mais a eficiência da fotocatalise no combate à poluição por corantes. Ao combinar materiais fotocatalíticos com polímeros ou óxidos metálicos, é possível aumentar a estabilidade e a capacidade de degradação dos poluentes (ZHANG *et al.*, 2019). Esses compósitos, ao serem aplicados em processos de purificação de água, podem acelerar a quebra de moléculas tóxicas e ajudar a reduzir o impacto ambiental causado por efluentes industriais, contribuindo de forma significativa para a preservação dos recursos hídricos (ELSHAHAWY *et al.*, 2020).

Atualmente ainda é crescente o interesse pelo desenvolvimento de materiais que possam auxiliar no processo de tratamento de água e efluentes. Elshahawy *et al.* (2020) produziram um compósito de PVA e poli(ácido acrílico) (PAAc) com rGO ou GO e  $\text{TiO}_2$  e estudaram a eficiência fotocatalítica do compósito frente ao corante azul direto 71 (DB71) sob luz UV. Os autores observaram que o compósito com rGO e GO tem eficiência similares, quando a concentração da solução do corante é variada. Quando o pH é variado e a concentração é fixa, o compósito com rGO é cerca de 20% mais eficiente em relação ao GO. Além disso, eles também constataram que a remoção da cor leva em média 40 min para atingir seu percentual máximo de descoloração e que o compósito com rGO pode ser reutilizado cerca de 10 vezes, sem perder significativamente a sua eficiência (ELSHAHAWY *et al.*, 2020). O grupo de Zhang *et al.* (2019) estudaram a eficiência de remoção fotocatalítica de compósito de PVA com rGO,  $\text{TiO}_2$  e ouro frente ao corante rodamina B. Os autores constataram

que o compósito contendo ouro apresentou uma eficiência de remoção 20 pontos percentuais maior, quando comparado ao compósito sem ouro. Diante disto, os autores testaram a eficiência do compósito variando as concentrações da solução, da quantidade do compósito e do pH. Eles concluíram que em concentrações de corante de 10 mg/L, pH 9, 0,05 g de compósito, a eficiência de remoção é mais eficaz, podendo chegar a 98% em alguns casos. Além disso, a utilização de 3 mM de  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduz o tempo de 210 min para 60 min. O compósito pode ser reutilizado cerca de 5 vezes, sem perder sua eficácia de forma significativa. A partir destes e de outros estudos, este trabalho fez uma modificação no método de síntese do compósito PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>, e avaliou a eficácia fotocatalítica frente a solução aquosa de azul de metileno (ZHANG *et al.*, 2019).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS

Poli(álcool vinílico) (PVA) com 98%–99% de hidrólise, alto peso molecular e com massa molar média numérica entre 88.000 e 97.000 g/mol (Alfa Aesar, EUA).

Grafite em pó (99,5%) com tamanho da partícula 20 µm e o dióxido de titânio (99,5%) com nanopartículas <100 nm e mistura de rutila e anatase, foram adquiridos da Sigma Aldrich (Alemanha).

Ácido sulfúrico PA ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) P.A, ácido clorídrico (35%-37%) PA e borohidreto de sódio P.S (98%) e glutaraldeído solução 50% P.A., foram adquiridos de Dinâmica (Brasil).

Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) PA foi adquirido da Neon (Brasil).

Peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%) foi adquirido de J.T. Baker (EUA)

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

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 Síntese dos materiais carbonáceos

##### 4.2.1.1 Síntese do óxido de grafite (GrO)

A síntese do óxido de grafite (GrO) foi feita a partir do método de Hummers modificado (ROBATI *et al.*, 2016; MINITHA *et al.*, 2017). Em um béquer de 600 mL, mantido em banho de gelo (cerca de  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ), colocou-se 1,0 g de grafite em pó, 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em seguida adicionou-se, lentamente, 3,0 g de  $\text{KMnO}_4$ . Após adição completa, o sistema foi retirado do banho de gelo e deixado à temperatura ambiente por 24 horas.

Após esse período, foram adicionados, lentamente, 46 mL de água destilada, e em seguida, mais 140 mL de água (rapidamente), seguidos de 10 mL de uma solução de peróxido de hidrogênio (30%), resultando em uma solução marrom. Finalmente, para remoção das impurezas, adicionou-se 1 mL de ácido clorídrico PA a essa solução. Após todas as etapas, o material foi decantado e lavado com água destilada, em centrífuga a 5400 rpm e ciclos de 15 minutos diversas vezes até atingir o pH 4, em seguida os ciclos passaram a ser de 20 minutos até atingir pH 6, em seguida o material foi seco em estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 6 horas.

#### 4.2.1.2 Síntese de óxido de grafeno reduzido (rGO)

Cerca de 0,5g do óxido de grafite (GrO) colocou-se em um béquer de 250 mL, adicionou-se 100 mL de água estilada e deixou-se sonicando por 60 minutos, obtendo-se o óxido de grafeno (GO). Em seguida, colocou-se o béquer em banho de óleo a 80°C, adicionou-se algumas gotas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , até a solução atingir pH entre 9-10, deixou-se sob agitação por 20 min.

Após esse período, 4,45g de borohidreto de sódio foram diluídos em 40 mL de água destilada e esta solução foi adicionada à solução contendo o GO obtido por esfoliação ultrassônica. O béquer foi fechado com um vidro de relógio e mantido sob aquecimento de 80°C e agitação por 1 hora. A solução foi então deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente. O material foi então lavado várias vezes em uma centrífuga a 4000 rpm com ciclos de 20 minutos até atingir o pH 6. O material foi seco em estufa a 80°C por 2 horas e depois por mais 4 horas a 60°C.

### 4.2.2 Preparação dos compósitos

#### 4.2.2.1 Síntese do filme compósito de PVA/ $\text{TiO}_2$ /GO

Os filmes PVA/ $\text{TiO}_2$ /GO foram preparados pela técnica de *solution casting*. Pesou-se 1,0 g de PVA em pó, adicionou-se 8 mL de água destilada e deixou-se sob agitação magnética por 2 horas a 80°C. Em paralelo, 0,01 g de  $\text{TiO}_2$  e 0,01 g de GO, foram adicionados em 2 mL de água destilada e o sistema foi levado para um banho ultrassônico marca UNIQUE e frequência 40 kHz, por 2 horas. Após esse período, adicionou-se a suspensão de GO/ $\text{TiO}_2$  à solução de PVA e deixou-se agitando vigorosamente por mais 2 horas a 80°C. A suspensão obtida foi vertida em placa de Petri (3,5 cm  $\varnothing$ ) e deixada para secar à temperatura ambiente até a formação completa do filme (cerca de 3 dias).

Esse procedimento foi realizado para o compósito de 1% $\text{TiO}_2$ /1%GO. As amostras foram nomeadas como PVA/X%GO/Y% $\text{TiO}_2$ , em que X e Y referem-se ao percentual de carga adicionada. Para as demais amostras repetiu-se a mesma metodologia, variando apenas as massas das cargas adicionadas. Ressalta-se que os percentuais das cargas são calculados a partir da massa do PVA.

#### 4.2.2.2 Síntese do filme compósito de PVA/TiO<sub>2</sub>/rGO

Os filmes PVA/TiO<sub>2</sub>/rGO foram preparados da mesma forma que os filmes PVA/TiO<sub>2</sub>/GO, seção anterior.

Algumas amostras foram sintetizadas substituindo o banho ultrassom pela ponta ultrassom, a fim de melhorar a dispersão, marca Ultrasonique, modelo Desruptor, potência 550 W, frequência 20 kHz. São elas as amostras de 1%rGO; 4%rGO; 1%rGO/4%TiO<sub>2</sub> e 1%rGO/1%TiO<sub>2</sub>. Neste caso pesou-se 0,01 g de rGO e 0,01 g de TiO<sub>2</sub> e colocou-se em um tubo Falcon com 7 mL de água e levou-se para a ponta ultrassom com a potência de 20% (110 W), pulso 1 (pulsa um segundo e para um segundo), ponta macro por 40 min. Em paralelo pesou-se 1,2 g de PVA, colocou-se em 8 mL de água destilada e deixou-se a 80°C por 2 horas. Em seguida misturou-se as soluções e deixou-se agitando por 18 horas. Por fim levou-se essa mistura para ponta ultrassom, em um tubo Falcon, por 5 min, nas mesmas condições citadas anteriormente. A suspensão foi vertida em uma placa de Petri (3,5 cm  $\varnothing$ ) e deixada para secar, a temperatura ambiente, por 3 dias.

#### 4.2.2.3 Síntese das esponjas PVA/TiO<sub>2</sub>/rGO para fotocatalise

Os compósitos PVA/TiO<sub>2</sub>/rGO foram sintetizados pelo método adaptado de Zhang et al. (ZHANG et al., 2019). Cerca de 0,01g de rGO e 0,01g de TiO<sub>2</sub> foram colocados em um tubo Falcon com 15 mL de água e levado para a ponta ultrassom com a potência de 20% (110 W), pulso 1 (pulsa um segundo e para um segundo), ponta macro, por 40 min. Em seguida, 1,2 g de PVA foram adicionados na suspensão contendo rGO/TiO<sub>2</sub> e deixado sob agitação a 80°C, por cerca de 2 horas. Após esse período, a solução foi deixada sob agitação constante até atingir a temperatura ambiente. Com o pH $\approx$ 5, adicionou-se 10 mL de uma solução de glutaraldeído (25%), vagorosamente e sob agitação, à suspensão PVA/TiO<sub>2</sub>/rGO. Em seguida, o sistema foi deixado sob agitação, por mais 10 min, e a suspensão final foi vertida um reator hidrotermal (30 mL). O reator foi deixado na estufa a 90°C e por 3 horas. A esponja resultante foi lavada com água, seguida de etanol cerca de 3 vezes. Depois, o material foi seco a 40°C em estufa por 16 horas. O produto apresentou um aspecto sólido, denso, de coloração preta para as esponjas contendo o rGO (Figura A6) e branca para a esponja apenas com TiO<sub>2</sub>.



Esse procedimento foi realizado para produzir a esponja de PVA/1%TiO<sub>2</sub>/1%rGO. Para as demais amostras, a massa das cargas TiO<sub>2</sub> e rGO foram calculadas a partir da massa do PVA, e preparadas da mesma forma. As amostras foram nomeadas como PVA/X%rGO/Y%TiO<sub>2</sub>, em que X e Y refere-se ao percentual de carga adicionada. Para a realização dos ensaios de fotocatalise, o sólido foi partido em pequenos pedaços.

### 4.2.3 Caracterização

#### 4.2.3.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises, para os dois compósitos sintetizados, foram realizadas no difratômetro de raios-X marca Rigaku modelo SmartLAB, operado a 40 kW e 30 mA, com fonte de Cu (K $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0,154 nm) e detector D/Tex Ultra 250. A aquisição de dados foi realizada no intervalo de  $2\theta$  de 5 a 90°, a um passo de 0,02°s<sup>-1</sup> e velocidade de 1°/min. O grau de cristalinidade de uma amostra é definido como relação entre as regiões cristalinas e amorfa da mesma (RABELLO, 2021). A Equação 1 mostra como pode-se obter essa informação.

$$X_c = A_c / (A_c + A_{am}) \quad (1)$$

Nesta equação,  $X_c$  é a cristalinidade,  $A_c$  é a área cristalina e  $A_{am}$  é a área da região amorfa. A área cristalina e a área total ( $A_t$ ) são informações extraídas dos gráficos de DRX das amostras, e a área amorfa é o resultado da subtração da área total e da área cristalina (RABELLO, 2021).

#### 4.2.3.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A aquisição dos dados, para os dois compósitos sintetizados, foi realizada em transmitância na faixa espectral: 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, em pastilha de KBr e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras para os materiais carbonáceos em pó. A transmitância foi obtida na faixa espectral de 600 a 4000 cm<sup>-1</sup>, resolução de 1 cm<sup>-1</sup>, com 32 varreduras, acoplado com dispositivo universal de ATR de diamante de seleneto de zinco.

#### 4.2.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas, para os dois compósitos sintetizados, em um analisador termogravimétrico Mettler Toledo TGA 2 Star System. Os testes foram

realizados sob atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL/min em uma faixa de temperatura de 30 a 800°C, taxa de 10°C /min e utilizando cadinho de cerâmica.

#### **4.2.4 Análises para aplicações elétricas dos filmes PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>**

##### **4.2.4.1 Espectroscopia de Impedância (EI)**

As análises foram realizadas no potenciostato solarton SI 1260, na faixa de frequência de 10<sup>6</sup> a 1 Hz, com 7 pontos por década de Hz, amplitude de 0,01 mV. As medidas foram apenas para as amostras em forma de filme (3,5 cm ø). As amostras foram inseridas entre dois suportes cilíndricos, formando um sanduiche.

A condutividade real foi calculada utilizando a Equação 2 (NINGARAJU; PRAKASH; RAVIKUMAR, 2018).

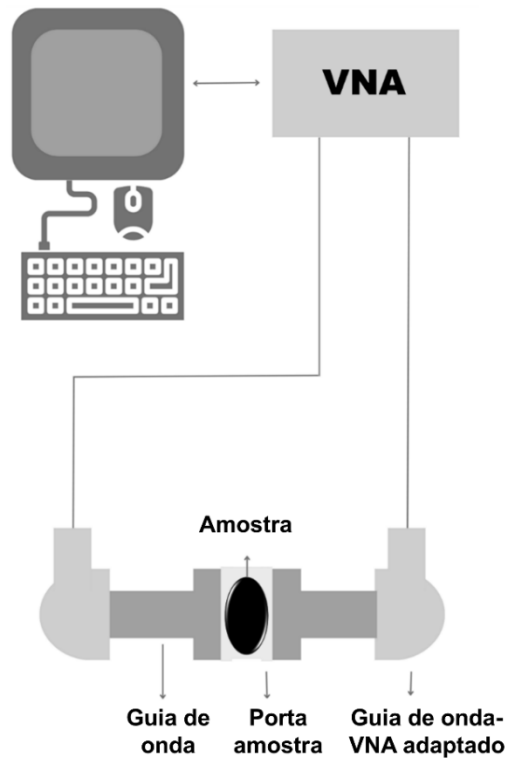
$$\sigma = \frac{Z' \cdot d}{A[(Z')^2 + (Z'')^2]} \quad (2)$$

Nesta equação, Z' é a impedância real, Z'' é a impedância imaginária, d é a distância entre os eletrodos e A é a área da amostra.

##### **4.2.4.2 Medidas de eficiência da blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE)**

O procedimento de medição EMI SE normalmente utiliza uma configuração que inclui um gerador de ondas, equipamento de medição de entrada/saída e dois guias de ondas interconectados que fazem interface com um suporte de amostra. Essa configuração é ilustrada na Figura 5. O conjunto de guias de ondas opera dentro da faixa de frequência de 8,0 a 12,0 GHz, conhecida como banda X, que é amplamente usada em dispositivos e aplicações de micro-ondas (TUTAR; OZTURK, 2022; KURT; YILDIZ, 2022; CAO; QI; NI, 2023;).

Figura 5: Representação da configuração experimental e VNA E5063A usado para medir a eficácia da blindagem EMI (SE).



Fonte: Adaptado de (CARVALHO *et al.*, 2024)

A amostra circular, com diâmetro de 4,5cm, foi fixada entre os guias de onda e seus adaptadores correspondentes, mantendo todo o conjunto sobre uma plataforma estável. A faixa de frequência gerada neste experimento foi fornecida por um Vector Network Analyzer (VNA) modelo E5063A (Figura 5), que fornece um número complexo conhecido como parâmetro de espalhamento  $S$ . Este parâmetro foi processado, no equipamento, e foram obtidos os valores efetivos de reflexão ( $SE_R$ ), absorção ( $SE_A$ ) e múltiplas reflexões internas ( $SE_M$ ) (WANG *et al.*, 2021; CARVALHO *et al.*, 2024). Assim, a eficiência total da blindagem ( $SE_T$ ) é definida como a soma desses três parâmetros, conforme apresentado na Equação 3. Nos valores de EMI SE obtidos, o  $SE_M$  foi muito menos significativo que os outros dois componentes e, portanto, foi desconsiderado. O  $SE_T$  foi ajustado após a calibração do VNA com um kit de calibração e subtração do suporte obtido sem a amostra.

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M \quad (3)$$

#### 4.2.5 Análises para aplicação em fotocatalise heterogênea das esponjas PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>

##### 4.2.5.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

Os espectros foram obtidos a partir da análise dos materiais sólidos no UV-Vis 2600 Plus (Shimadzu) utilizando-se um acessório para amostras sólidas. As medições foram obtidas na faixa de 200-800 nm e os *band-gaps* foram estimados pelo método de extrapolação do plot de Tauc (JIN *et al.*, 2020). O cálculo foi feito usando a relação de Tauc e Davis-Mott, é feita uma manipulação dos dados e extrapolação da parte linear das curvas para a interceptação com o eixo x ( $h\nu$ ). Essa manipulação é feita com base na relação mostrada na Equação 4 (SHESHMANI; NAYEBI, 2017; GEPAC, 2019; JIN *et al.*, 2020).

$$(\alpha h\nu)^n = \beta(h\nu - E_g) \quad (4)$$

Nesta equação,  $\alpha = (2,303 A)/L$ , A é a absorbância e L é o tamanho da amostra (padrão cubeta 1 cm) e corresponde ao coeficiente de absorção;  $\beta$  é uma constante de proporcionalidade;  $h\nu$  ( $1240/\lambda$  (eVnm)) é a energia do fóton, h é a constante de Planck ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s) e  $\nu$  é a frequência do fóton ( $c/\lambda$ , onde  $c = 2,997 \times 10^8$  m/s); e  $n = 1/2$  para transições diretas do elétron entre as bandas (GEPAC, 2019). Se  $h\nu = E_g$  então  $(\alpha h\nu)^n = 0$ , no gráfico de Tauc a energia ( $h\nu$ ) é considerada o eixo x do gráfico de DRS, enquanto  $(\alpha h\nu)^n$  é considerado como eixo y. Se o valor de  $\alpha = 0$ , tem-se um pico bem definido com uma região razoavelmente linear e por isso é feita a extrapolação da reta para interceptar o y = 0, onde será considerado o x =  $E_g$  (GEPAC, 2019; NASCIMENTO JÚNIOR, 2023).

##### 4.2.5.2 Espectrofotometria de UV-Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos através da absorção na faixa de comprimentos de onda de 190 nm a 800 nm utilizando um espectrofotômetro Agilent, modelo 8453, com lâmpadas de tungstênio e deutério.

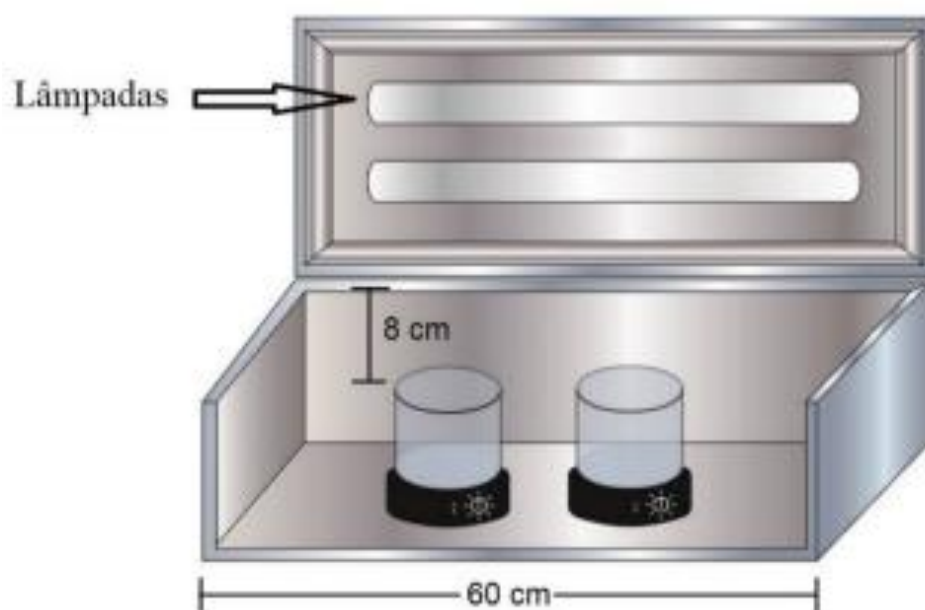
##### 4.2.5.3 Estudo da radiação de fotodegradação

Para avaliar o efeito de diferentes radiações, no processo de fotocatalise das esponjas com diferentes proporções de TiO<sub>2</sub>/rGO, sob a solução de azul de metileno, em um béquer de 50 mL colocou-se cerca de 30 mL da solução de azul de metileno 10 ppm (partes por milhão), a qual foi tratada por 180 minutos, pH em torno de 7, em

3 radiações diferentes, conforme Figura 6. As alíquotas retiradas a cada 30 min eram devolvidas para o béquer logo após a leitura no equipamento de UV-vis.

1. Radiação UVC (ultravioleta C) ~ 100 - 280 nm
2. Radiação UVA (ultravioleta A) ~ 315 - 400 nm
3. LED (diodo emissor de luz) ~ 400 - 700 nm

Figura 6: Reator fotocatalítico de bancada



Fonte: (NASCIMENTO JÚNIOR, 2023)

Para todas as radiações o estudo foi realizado em um reator fotocatalítico de bancada equipado com uma lâmpada (a radiação foi escolhida no momento do teste) com potência de 15 W (fornecido pelo fabricante) e agitadores magnéticos. A distância entre a lâmpada e o topo das amostras foi estimada em 8 cm. A temperatura da análise foi mantida entre 23°C e 26°C, com banho de gelo no interior do reator, e aferida com um termômetro no interior do mesmo (NASCIMENTO JÚNIOR, 2023).

Foram investigadas as eficiências de remoção do azul de metileno para as esponjas PVA/1%TiO<sub>2</sub>; PVA/1%rGO; PVA/1%rGO/1% TiO<sub>2</sub>; PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> e PVA/1%rGO/4%TiO<sub>2</sub> no sistema, utilizando cada uma das 3 radiações. Os experimentos foram feitos em duplicata, em pH entre 6 e 7, medido com um pHmetro portátil marca Akso, e utilizando massa das esponjas de 0,036 g (ZHANG *et al.*, 2019).

A eficiência de remoção (R) em 180 min foi obtida através da Equação 5 (KOCIJAN et al., 2022).

$$R = \frac{C(t)}{C(0)} \times 100 \quad (5)$$

Nesta equação,  $C(t)$  é a concentração do corante no tempo t e  $C_0$  é a concentração inicial do corante.

Os ensaios de fotólise (na ausência do compósito) foram realizados para as 3 radiações a fim de observar o efeito singular da radiação na degradação do corante. O teste sob luz solar natural foi realizado nas mesmas condições, porém sem o reator. Foi usado a luz solar, onde a irradiância média foi medida em um luxímetro UV 290-390 nm (UVA.UVB) da Instruterm, modelo MRU-201. O valor médio da irradiância durante o ensaio foi de 31,5 W/m<sup>2</sup> (onde o mínimo atingido foi de 18 W/ m<sup>2</sup> e o máximo foi de 47,1 W/ m<sup>2</sup>) em temperatura ambiente e ao longo do dia, horário das 9h às 15h.

#### 4.2.5.4 Avaliação da atividade fotocatalítica das esponjas

Para testar qual das esponjas apresentaria melhor desempenho fotocatalítico sob radiação UVA foi feito um ensaio onde cerca de 0,04 g da esponja foi colocada em um béquer com 30 mL de azul de metileno a 10 ppm por 180 min em pH em torno de 6 no reator fotocatalítico (Figura 6). A análise foi feita em duplicata e as alíquotas retiradas a cada 30 min eram devolvidas para o béquer logo após a leitura no equipamento de UV-vis.

#### 4.2.5.5 Planejamento experimental (estudo multivariado) das massas das esponjas, pH e rotação do sistema

Após selecionar a fonte de radiação e a proporção das esponjas PVA/TiO<sub>2</sub>/rGO, foi realizado um planejamento experimental 2<sup>3</sup> para avaliar a influência dos parâmetros operacionais na eficiência de fotocatalise: massa de material (entre 0,02 g e 0,04 g), pH (5, 7 e 9) da solução e grau de agitação (entre 150 e 350 rpm) do sistema tendo como respostas a degradação percentual de cor. O planejamento foi realizado em três níveis para cada parâmetro, sendo um nível central realizado em triplicata, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Planejamento experimental 2<sup>3</sup> para avaliação da massa, pH e grau de agitação do sistema com azul de metileno na presença das esponjas.

| Experimento | Massa das esponjas<br>(g) | pH    | Grau de agitação<br>(rpm) |
|-------------|---------------------------|-------|---------------------------|
| 1           | 0,02 (-)                  | 5 (-) | 150 (-)                   |
| 2           | 0,04 (+)                  | 5 (-) | 150 (-)                   |
| 3           | 0,02 (-)                  | 9 (+) | 150 (-)                   |
| 4           | 0,04 (+)                  | 9 (+) | 150 (-)                   |
| 5           | 0,02 (-)                  | 5 (-) | 350 (+)                   |
| 6           | 0,04 (+)                  | 5 (-) | 350 (+)                   |
| 7           | 0,02 (-)                  | 9 (+) | 350 (+)                   |
| 8           | 0,04 (+)                  | 9 (+) | 350 (+)                   |
| 9           | 0,03 (0)                  | 7 (0) | 250 (0)                   |
| 10          | 0,03 (0)                  | 7 (0) | 250 (0)                   |
| 11          | 0,03 (0)                  | 7 (0) | 250 (0)                   |

Todos os experimentos foram realizados em um tempo de 40 min, com uma solução 10 ppm de azul de metileno. Ao final dos experimentos foram avaliadas o percentual de remoção de cor para cada condição, através da técnica de absorção molecular na região do UV-Vis. Os resultados foram tratados no *software* Minitab para um intervalo de confiança de 95%.

#### 4.2.5.6 Efeito do peróxido de hidrogênio sob luz UVA e acompanhamento temporal da fotodegradação do azul de metileno sob luz solar

Após esse planejamento experimental, tanto a cinética de remoção para peróxido como o acompanhamento temporal da fotodegradação do azul de metileno sob luz solar foram realizados nas condições definidas no planejamento, no caso: massa de 0,036 g, pH 9 e rotação de 250 rpm. A solução de corante usada como Concentração inicial também teve seu pH ajustado para 9. As alíquotas retiradas a cada 30 min eram devolvidas para o béquer logo após a leitura no equipamento de UV-vis.

Para o ensaio com peróxido de hidrogênio a metodologia foi a mesa utilizada no tópico 4.2.5.4, porém os valores de massa, pH e rotação definidos pelo planejamento experimental. A adição da solução de peróxido de hidrogênio era feita logo após colocar as esponjas em contato com a solução de azul de metileno. As concentrações de peróxido de hidrogênio testadas foram 10 mM, 25 mM e 40 mM.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

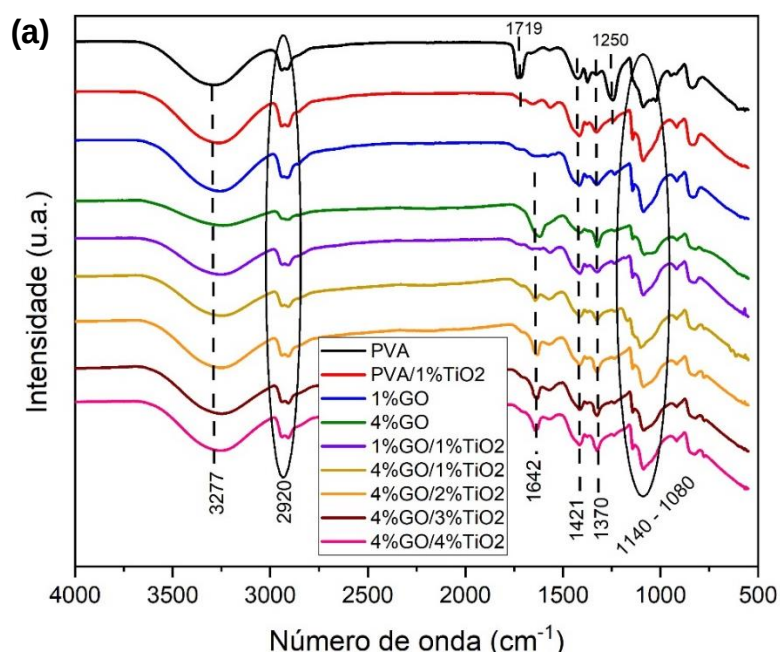
### 5.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

#### 5.1.1 Filmes de PVA

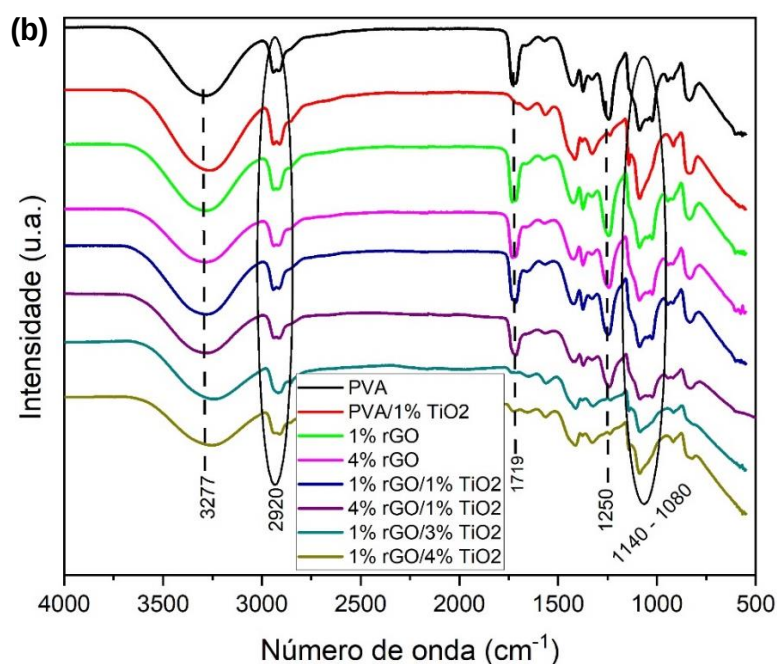
##### 5.1.1.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

As amostras foram analisadas pela espectroscopia de infravermelho com o intuito de se observar se houve alguma modificação nas ligações entre a matriz e a carga. A Figura 7 mostra os espectros de FTIR dos compósitos de PVA com as cargas, em diferentes proporções, de  $\text{TiO}_2$ , GO e rGO.

Figura 7: FTIR dos filmes de PVA e compósitos de (a) GO e (b) rGO







Na Figura 7(a) para todas as amostras é possível ver os picos em  $3277 \text{ cm}^{-1}$  e  $2920 \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento ( $-\text{OH}$ ) e ( $\text{C-H}$ ) alifáticos de  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , respectivamente. O pico em  $1719 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=O}$ ), que aparece na amostra de PVA puro, foi atribuído aos grupos acetato remanescente da reação de obtenção do PVA, que produz um copolímero PVA/PVAc (CÂMARA, 2019; USMAN *et al.*, 2016). Após a adição do GO e do  $\text{TiO}_2$  observou-se que a intensidade do pico em  $1719 \text{ cm}^{-1}$  reduziu consideravelmente, ficando apenas um ombro. Além disso, os picos em  $1421 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{O-H}$ ) e  $1370 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{CH}$ ) mostraram um aumento de intensidade. Essas observações sugerem que houve uma interação, através de ligações de hidrogênio, entre o PVA e as cargas adicionadas (USMAN *et al.*, 2016). O pico em  $1250 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento ( $\text{C-O}$ ) dos grupos acetil, presentes na cadeia do PVA. Pode-se observar que este pico diminui significativamente nos compósitos tanto com o GO como com o  $\text{TiO}_2$ . Esse fato confirma a interação entre o PVA e as cargas adicionadas (AHMAD; DESHMUKH; HÄGG, 2013). Tanto o GO, através de grupos oxigenados epóxi e carbonila, como o  $\text{TiO}_2$  podem se ligar ao PVA através de ligações de hidrogênio. Essa interação pode provocar mudanças nas intensidades ou deslocar os picos observados no FTIR, uma vez que os grupos oxigenados interagem formando novas ligações (BIAN *et al.*, 2015; MUHAMAD *et al.*, 2022).

De acordo com Khatuaa *et al.* a banda na região de  $1642 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento ( $\text{C=C}$ ) do GO e isso pode ser observado na Figura 7(a) que apresentou

aumento na intensidade desse pico com o aumento do percentual de GO. Esta observação sugere uma interação entre o GO e o PVA (KHATUAA *et al.*, 2015). Os picos em  $1084\text{ cm}^{-1}$  e  $1023\text{ cm}^{-1}$  atribuídos ao estiramento do (C–O) e (C–O–C) dos grupos acetil, presentes da cadeia do PVA, foram deslocados para regiões de número de onda maior, em torno de  $1140\text{ cm}^{-1}$  e  $1089\text{ cm}^{-1}$  (BIAN *et al.*, 2015; NINGARAJU; PRAKASH; RAVIKUMAR, 2018). Esta observação está de acordo com a informação de que o GO e o  $\text{TiO}_2$  estão interagindo com o PVA através de ligações de hidrogênio e ligações covalentes (YANG *et al.*, 2016).

A Figura 7(b) mostra que os espectros da maioria dos compósitos com rGO não apresentaram mudanças significativas quando comparados com o espectro do PVA puro. Esta observação sugere que o rGO apresenta uma menor interação com a matriz polimérica, devido a pequena quantidade de grupos oxigenados em sua estrutura (Figuras A1 e A2 ), quando comparado ao GO (BOZDOGAN *et al.*, 2020; YAO *et al.*, 2015). Ainda na Figura 7(b), observou-se que os compósitos, PVA/ $\text{TiO}_2$  e PVA/1%rGO com percentual de 3% e 4% de  $\text{TiO}_2$ , apresentaram uma pequena mudança no perfil no pico de  $1719\text{ cm}^{-1}$  (C=O) de grupos acetato e  $1250\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento (C–O) dos grupos acetil. Além disso, os picos em  $1084\text{ cm}^{-1}$  e  $1023\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos ao estiramento do (C–O) e (C–O–C) dos grupos acetil, todos referentes a cadeia do PVA, também apresentaram essa pequena mudança. Essa variação no perfil, seja deslocamento ou redução na intensidade dos picos, sugere que houve interação entre os grupos da cadeia do PVA e o  $\text{TiO}_2$ , através de ligação de hidrogênio. Essa informação está de acordo com o que foi observado nos compósitos com GO e  $\text{TiO}_2$  (BIAN *et al.*, 2015; MUHAMAD *et al.*, 2022).

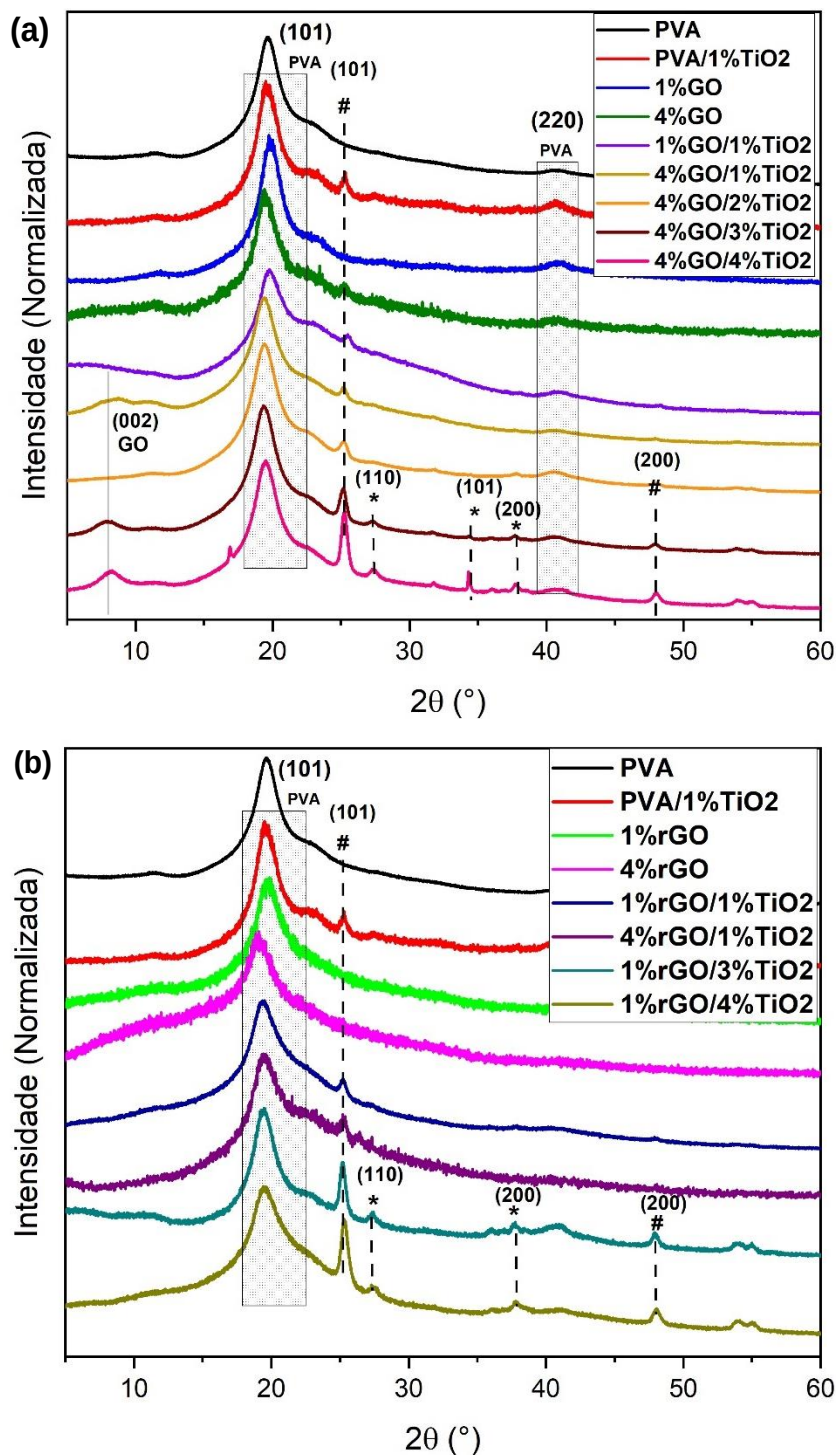
#### 5.1.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Na difração de raios-X analisou-se se houve alguma diferença de cristalinidade na matriz polimérica após a adição das cargas de  $\text{TiO}_2$ , GO e rGO. Na Figura 8 pode-se observar algumas mudanças entre os difratogramas do PVA puro e dos compósitos. O pico e o ombro na região entre  $19,6^\circ$  e  $22,8^\circ$  referem-se ao plano (101). Já a banda em  $42,0^\circ$  é referente ao plano (220). Os sinais alargados se devem a característica semi-cristalina do PVA (SILVA, 2012; SILVA, 2021).

Pode-se observar ainda que para os filmes PVA/rGO (sem  $\text{TiO}_2$ ), para qualquer percentual, foram observados apenas os picos característicos de difração do PVA. Esta observação indica que houve dispersão das cargas na matriz de PVA. Além

disso, o baixo percentual de carga (1% e 4%), podem se dispersar de forma desordenada, resultando em picos não perceptíveis no difratograma (BIAN *et al.*, 2015). Entretanto, nos filmes contendo 4% GO é possível observar uma banda na região de  $9,1^\circ$ , referente ao plano (002) do GO. Este fato indica a presença da carga nos compósitos (JIAO *et al.*, 2017).

Figura 8: Difratograma de raios-X do PVA e compósitos com (a) GO e (b) rGO. Picos marcados com “#” e “\*” correspondem as fases anatase e rutilo, respectivamente.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

Na Figura 8(a), para os filmes contendo  $\text{TiO}_2$ , observou-se que à medida que a quantidade de  $\text{TiO}_2$  aumentou, os picos na região de  $25,5^\circ$  e  $27,4^\circ$ , referentes aos planos (101) e (110), respectivamente, tornaram-se mais evidentes. As amostras com 3% e 4%  $\text{TiO}_2$  foram as únicas que apresentaram picos na região de  $37,8^\circ$  e  $48^\circ$ , referente aos planos (200) do  $\text{TiO}_2$  das fases rutilo e anatase, respectivamente (Figura A1) (SOARES *et al.*, 2021). Além disso, amostra PVA/ $\text{TiO}_2$  também apresentou um pico em  $25,5^\circ$  característico do plano (101) da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  (Figura A1). Estas observação confirmam que houve a incorporação bem sucedida do  $\text{TiO}_2$  na matriz polimérica (HAN *et al.*, 2019; MUSTAFA *et al.*, 2019).

A Figura 8(b), nos compósitos com  $\text{TiO}_2$ , observou-se que quanto maior o percentual  $\text{TiO}_2$ , mais evidentes os picos referentes a esta carga. Desta forma, inferiu-se que o pico em  $25^\circ$  corresponde ao plano (101) da fase anatase do  $\text{TiO}_2$ . Esta observação pode ser explicada por 2 fatos. O primeiro é que esta região é característica do plano (101) da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  (Figura A1) (YU *et al.*, 2022). Além disso, as cargas podem não ter sido bem dispersas, o que possibilita a formação de aglomerados, favorecendo o aparecimento dos picos. Os planos (110) e (200) da fase rutilo, bem como o plano (200) da fase anatase tornaram -se evidentes nas amostras com 3% e 4% de  $\text{TiO}_2$ . Este fato está de acordo com a observação de que quanto maior o percentual de  $\text{TiO}_2$ , maior a intensidade do pico na região dos planos do  $\text{TiO}_2$ , confirmando a presença do  $\text{TiO}_2$  na matriz (BI; ZHANG; LI, 2019).

A influência das cargas, GO e rGO e  $\text{TiO}_2$ , foi avaliada a partir do valor da cristalinidade das amostras. A Tabela 2 mostra os valores da cristalinidade do PVA e dos compósitos com diferentes percentuais de cargas.

Tabela 2: Cristalinidade do PVA puro e dos compósitos.

| Amostra                  | Área cristalina<br>( $A_c$ ) | Área amorfa<br>( $A_{am}$ ) | Área total ( $A_t$ ) | Cristalinidade<br>( $X_c$ ) |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| PVA                      | 67.767,04                    | 173.845,29                  | 241.612,33           | 28%                         |
| PVA/TiO <sub>2</sub>     | 6.415,02                     | 16.959,44                   | 22.264,17            | 29%                         |
| 1%GO                     | 5.914,39                     | 20.269,47                   | 26.183,86            | 22%                         |
| 4%GO                     | 2.810,21                     | 7.383,95                    | 10.194,27            | 27%                         |
| 1%GO/1%TiO <sub>2</sub>  | 46.986,26                    | 122.378,04                  | 169.364,30           | 23%                         |
| 4%GO/1%TiO <sub>2</sub>  | 206.819,64                   | 444.131,64                  | 650.951,28           | 32%                         |
| 4%GO/2%TiO <sub>2</sub>  | 85.646,01                    | 163.941,31                  | 249.587,32           | 34%                         |
| 4%GO/3%TiO <sub>2</sub>  | 71.304,97                    | 125.527,50                  | 196.832,37           | 36%                         |
| 4%GO/4%TiO <sub>2</sub>  | 94.909,82                    | 145.337,62                  | 240.247,18           | 39%                         |
| 1%rGO                    | 4.635,51                     | 8.284,38                    | 12.919,89            | 36%                         |
| 4%rGO                    | 5.328,13                     | 9.455,20                    | 14.783,33            | 36%                         |
| 1%rGO/1%TiO <sub>2</sub> | 79.887,27                    | 164.135,91                  | 244.023,18           | 33%                         |
| 4%rGO/1%TiO <sub>2</sub> | 3.092,37                     | 8.633,06                    | 11.725,43            | 26%                         |
| 1%rGO/3%TiO <sub>2</sub> | 90.111,43                    | 89.247,94                   | 179.359,37           | 50%                         |
| 1%rGO/4%TiO <sub>2</sub> | 40.302,59                    | 32.689,30                   | 72.991,89            | 55%                         |

Fonte: (A AUTORA, 2024)

Na Tabela 2 observou-se que nos compósitos 1%GO, 4%GO e 1%GO/1%TiO<sub>2</sub> a cristalinidade apresentou uma redução pouco significativa, entre 1% e 3%, quando comparada com o PVA puro. O PVA, GO e o TiO<sub>2</sub> podem interagir entre si através dos grupos oxigenados, modificando a interação entre as cadeias do PVA. Quando as cargas (GO e TiO<sub>2</sub>) estão presentes em pequenas quantidades, as interações podem acabar atrapalhando o empacotamento das cadeias (ALSALMAH *et al.*, 2023). Segundo Zhou *et. al*, isto ocorre devido ao aparecimento de pontos nucleantes que favorecem a interação em locais isolados, induzindo a uma cristalização não homogênea (ZHOU *et al.*, 2011).

Ainda nos compósitos de GO, pode-se observar que ao aumentar o percentual do GO de 1% para 4%, a cristalinidade aumenta cerca de 4 pontos percentuais no compósito 4%GO/1%TiO<sub>2</sub>, quando comparado com o PVA puro. De acordo com Bian *et. al*, quando o GO é disperso na matriz, as suas camadas podem interagir com as

cadeias do PVA por interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio, ajudando no alinhamento das cadeias poliméricas. Esta interação limita a mobilidade das cadeias, permitindo que elas se orientem de forma mais regular, aumentando assim a cristalinidade (BIAN *et al.*, 2015).

Pode-se observar ainda que em todos os compósitos (GO ou rGO) contendo o dióxido de titânio, à medida que o percentual de  $\text{TiO}_2$  aumentou, houve um aumento na cristalinidade, chegando a 27 pontos percentuais no compósito 1%rGO/4% $\text{TiO}_2$ , quando comparado ao PVA puro. Este fato provavelmente ocorreu devido à formação de aglomerados na matriz de PVA (NINGARAJU; PRAKASH; RAVIKUMAR, 2018). Além disso, o  $\text{TiO}_2$  pode interagir com o PVA por ligações de hidrogênio ou outras forças intramoleculares, modificando o empacotamento da cadeia, restringindo o movimento das mesmas, favorecendo a cristalização (HDIDAR *et al.*, 2018).

Para os compósitos 1%rGO e 4%rGO, pode-se observar um aumento na cristalinidade de 8 pontos percentuais, quando comparado com o PVA puro. Além disso, pode-se observar que houve um pequeno deslocamento do pico principal do PVA (101) para ângulos menores em alguns compósitos, principalmente no 4%rGO e os demais contendo  $\text{TiO}_2$ . Segundo Ghosh *et al.*, esta observação indica que o rGO foi disperso e interagiu com PVA (GHOSH *et al.*, 2020). Além disso, O aumento da cristalinidade pode ser explicado pela interação entre o PVA e os grupos oxigenados remanescentes do rGO (Figura A1 e A2 ), que interferem no empacotamento da cadeia polimérica (SURUDŽIĆ *et al.*, 2016).

#### 5.1.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

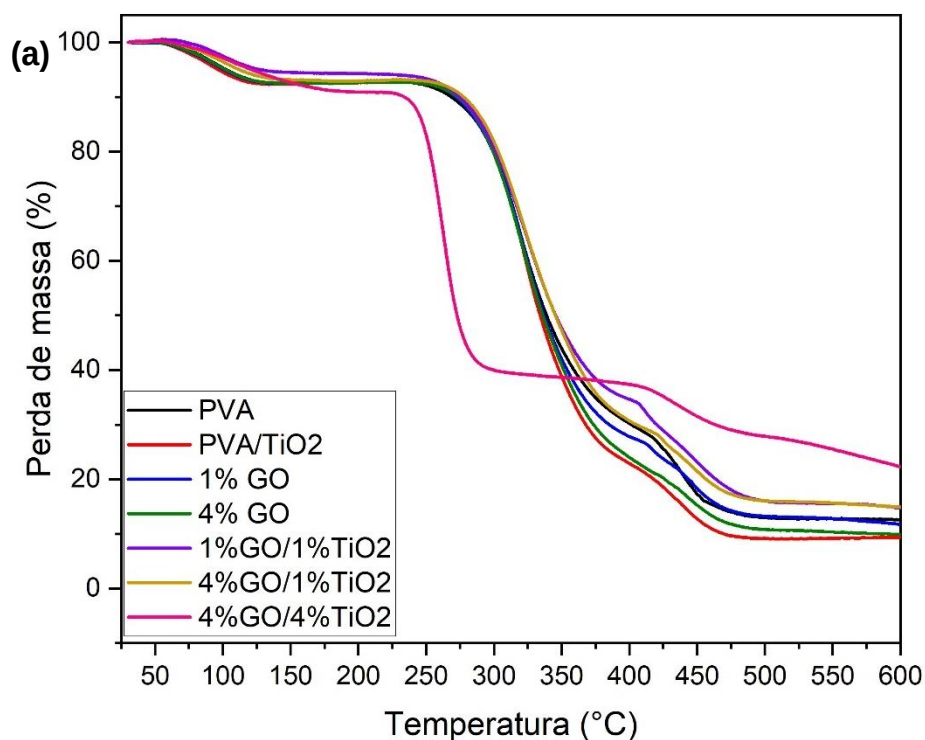
A estabilidade térmica dos compósitos e do PVA puro foi avaliada a partir da técnica de TGA, cujos gráficos estão apresentados na Figura 9. Geralmente o PVA puro apresenta 3 estágios de degradação térmica, que são: perda de água, seguido de perda de grupos laterais (OH) da cadeia polimérica, ou seja, início da degradação e finalmente a degradação completa da cadeia principal (NASCIMENTO, 2019; SURUDŽIĆ *et al.*, 2016). Esta informação indica que as amostras se comportaram de acordo com o relatado na literatura.

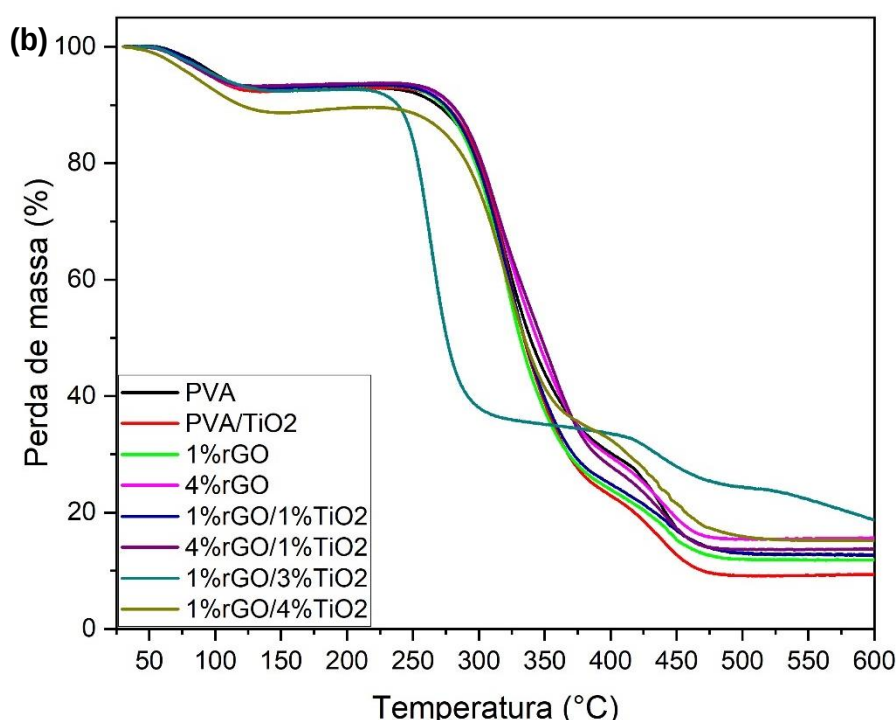
Na Figura 9(a) pode-se observar que os compósitos de GO também apresentaram 3 eventos térmicos. O primeiro evento, abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , refere-se à perda de água; O segundo evento ocorre entre  $240^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , com perda percentual de massa de aproximadamente 50% a 60%, e se refere à perda de grupos laterais da

cadeia polimérica e dos grupos oxigenados do GO. Por fim, entre 376°C e 480°C e refere-se à degradação do polímero, terceiro evento térmico (BIAN *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017).

Na Figura 9(b) pode-se observar que os compósitos com rGO também apresentaram 3 eventos térmicos. O primeiro evento ocorre por volta de 50°C e 130°C e está relacionado com a perda de água presa na estrutura do compósito. O segundo evento acontece por volta de 250°C e 376°C e está relacionada com a perda de grupos laterais (OH) da cadeia do PVA e aos grupos oxigenados remanescentes presentes no rGO. O último evento acontece por volta de 408°C e 471°C e está associado à decomposição total (pirólise) da cadeia polimérica (BIRHAN; TEKIN; KIZILTAS, 2022; DOGAN; ALTIN; BEDELOĞLU, 2022).

Figura 9: Gráfico de TGA dos filmes compósitos com percentuais diferentes de (a) GO e (b) rGO.





Fonte: (A AUTORA, 2024)

Os efeitos que o GO, rGO e o TiO<sub>2</sub> causaram nos compósitos também podem ser observados a partir das mudanças nas temperaturas de início e fim dos eventos térmicos, as quais estão mostradas na Tabela 3. De forma geral, todos os compósitos apresentaram aumento nas temperaturas de pelo menos um dos eventos avaliados, quando comparados com o PVA puro. A amostra PVA/TiO<sub>2</sub> não apresentou mudanças significativas no mecanismo de degradação do polímero, provocando um aumento da estabilidade térmica apenas do segundo evento. Neste caso, a temperatura aumentou cerca de 10°C, comparado ao PVA puro. De acordo com Radoicic *et al.*, o TiO<sub>2</sub> pode interagir com os grupos OH do PVA, aumentando a barreira de energia para a reação de eliminação desses grupos e assim deslocando a temperatura de início do evento retardando sua eliminação (KHALID *et al.*, 2024; RADOIČIĆ *et al.*, 2012).

Nos compósitos contendo apenas GO, pode-se destacar a amostra 4% GO, que apresentou um aumento de 12°C e 13°C no início do segundo e do terceiro evento, respectivamente, indicado um aumento na estabilidade térmica em relação ao PVA puro. Este fato pode ser atribuído a interação entre grupos oxigenados do GO e do PVA, que podem formar ligações de hidrogênio, restringindo o movimento das cadeias, dificultando a degradação térmica do PVA (MORIMUNE; NISHINO; GOTO, 2012). Além disso, uma maior quantidade de GO, distribuído na matriz do PVA, também pode contribuir com o aumento da estabilidade térmica do compósito. Isto



pode ocorrer devido ao aumento das interações entre o GO e o PVA, o que aumenta o número de ligações a serem rompidas no processo térmico (GALPAYA *et al.*, 2012; USMAN *et al.*, 2016).

Para os compósitos de GO com adição de  $\text{TiO}_2$ , foi observado que em alguns casos a temperatura de início do segundo e terceiro evento térmico apresentou redução, quando comparado ao PVA puro. Esta observação pode ser atribuída ao fato das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por serem muito pequenas ( $<100$  nm), tenderem a formar aglomerados. Isto reduz a homogeneidade da distribuição dos sítios ativos, dificultando as interações entre o  $\text{TiO}_2$ , o GO e o PVA (HDIDAR *et al.*, 2018). Apesar disso, a temperatura final do segundo e terceiro eventos térmicos foi aumentada, quando comparadas ao PVA puro.

O compósito com 4%GO/1% $\text{TiO}_2$  apresentou um aumento de  $5^\circ\text{C}$  e  $19^\circ\text{C}$ , respectivamente, na temperatura de início do segundo evento e final do terceiro evento térmico. Este fato foi atribuído, mais uma vez, à incorporação das cargas de  $\text{TiO}_2$  e o GO à matriz. Esta observação reforça que houve interação entre as cargas e a matriz polimérica, através de ligações químicas, que contribui para o aumento da estabilidade térmica (BI; ZHANG; LI, 2019). A redução de algumas das temperaturas, apresentadas em alguns compósitos, foram atribuídas à dispersão não homogênea na parte analisada do material. Isto ocorre quando o material não está uniformemente distribuído, influenciando a interação carga/matriz. Este fato pode influenciar as propriedades do compósito obtido, e uma delas é a estabilidade térmica (BIAN *et al.*, 2015; GOUMRI *et al.*, 2017).

Tabela 3: Temperaturas de início e fim dos eventos térmicos do PVA e dos compósitos com GO e rGO.

| <b>Amostra</b>           | <b>1° T<sub>onset</sub></b><br><b>(°C)</b> | <b>2° T<sub>onset</sub></b><br><b>(°C)</b> | <b>2° T<sub>endset</sub></b><br><b>(°C)</b> | <b>3° T<sub>onset</sub></b><br><b>(°C)</b> | <b>3° T<sub>endset</sub></b><br><b>(°C)</b> | <b>Resíduo a 600°C</b><br><b>(%)</b> |
|--------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------|
| PVA                      | 65                                         | 276                                        | 359                                         | 414                                        | 461                                         | 12                                   |
| PVA/TiO <sub>2</sub>     | 73                                         | 286                                        | 382                                         | 413                                        | 461                                         | 9                                    |
| 1%GO                     | 65                                         | 274                                        | 379                                         | 417                                        | 466                                         | 12                                   |
| 4%GO                     | 64                                         | 288                                        | 384                                         | 427                                        | 469                                         | 10                                   |
| 1%GO/1%TiO <sub>2</sub>  | 77                                         | 271                                        | 377                                         | 401                                        | 484                                         | 15                                   |
| 4%GO/1%TiO <sub>2</sub>  | 71                                         | 281                                        | 384                                         | 417                                        | 478                                         | 15                                   |
| 4%GO/4%TiO <sub>2</sub>  | 69                                         | 244                                        | 281                                         | 416                                        | 467                                         | 27                                   |
| 1%rGO                    | 60                                         | 281                                        | 377                                         | 425                                        | 473                                         | 12                                   |
| 4%rGO                    | 63                                         | 285                                        | 373                                         | 420                                        | 463                                         | 15                                   |
| 1%rGO/1%TiO <sub>2</sub> | 82                                         | 278                                        | 365                                         | 415                                        | 475                                         | 13                                   |
| 4%rGO/1%TiO <sub>2</sub> | 70                                         | 285                                        | 378                                         | 423                                        | 463                                         | 13                                   |
| 1%rGO/3%TiO <sub>2</sub> | 64                                         | 240                                        | 288                                         | 415                                        | 480                                         | 24                                   |
| 1%rGO/4%TiO <sub>2</sub> | 55                                         | 271                                        | 356                                         | 405                                        | 479                                         | 16                                   |

Fonte: (A AUTORA, 2024)

Ainda na Tabela 3 pode-se observar que, quando comparados com o PVA puro, os compósitos com 1% e 4% de rGO apresentaram um aumento de aproximadamente 5°C e 9°C, respectivamente, na temperatura inicial do segundo evento. Para o terceiro evento o aumento foi de 11°C e 6°C, respectivamente. Este fato sugere que houve dispersão da carga na matriz, bem como a interação entre elas (SURUDŽIĆ *et al.*, 2016). Além disso, o rGO, por ser um bom condutor térmico, contribui para a dispersão do calor, retardando a degradação do material e consequentemente melhorando a estabilidade térmica (DOGAN; ALTIN; BEDELOĞLU, 2022).

Os compósitos de rGO, com adição de TiO<sub>2</sub>, também apresentaram mudanças nas temperaturas dos eventos térmicos, quando comparados com o PVA puro. O compósito 1%rGO/1%TiO<sub>2</sub> apresentou aumento de 14°C no fim do segundo evento térmico. O compósito 4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> apresentou aumento de 9°C no início do segundo e terceiro evento e 19°C para o fim do terceiro evento térmico. Os compósitos 1%rGO/3%TiO<sub>2</sub> e 1%rGO/4%TiO<sub>2</sub> apresentaram um aumento de aproximadamente

19°C no fim do terceiro evento térmico. Esse aumento nas temperaturas sugere que o  $\text{TiO}_2$  também contribui com o aumento da estabilidade térmica. Além disso, sugere-se que houve a formação de ligações de hidrogênio entre o  $\text{TiO}_2$  e a cadeia do PVA como do  $\text{TiO}_2$  com os grupos oxigenados remanescente de rGO (Figura A1). Essas interações são fortes e afetam positivamente a estabilidade térmica (HDIDAR *et al.*, 2018; KALER; PANDEL; DUCHANIYA, 2018).

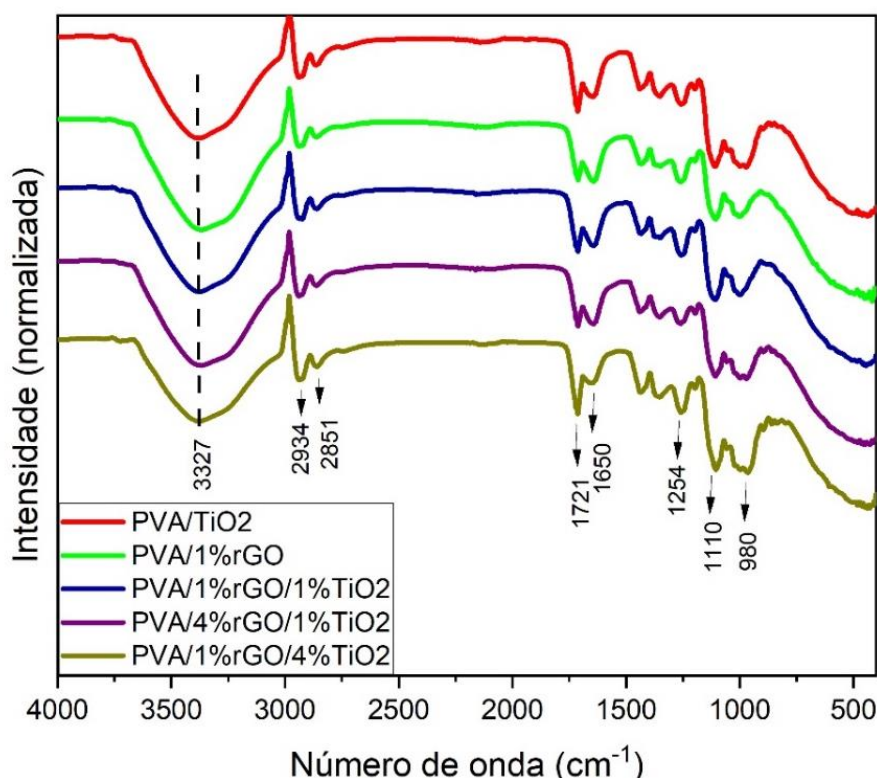
Observou-se que aumento das temperaturas dos eventos térmicos não necessariamente aumentou com o aumento de carga, chegando a reduzir em alguns casos. Estes fatos podem ser explicados por motivos como a aglomeração de partículas, resultado de uma dispersão não homogênea. Essa aglomeração pode causar uma descontinuidade de carga dentro da matriz, levando a uma degradação localizada em temperaturas diferentes nas diferentes regiões (SURUDŽIĆ *et al.*, 2016; DOGAN; ALTIN; BEDELOĞLU, 2022). Além disso, um menor percentual de carga pode reduzir a interação entre o rGO e a matriz, que já é limitada devido à pequena quantidade de grupos oxigenados presentes. Este fato pode contribuir com a redução da estabilidade térmica nestas regiões (GALPAYA *et al.*, 2012; BOZDOGAN *et al.*, 2020).

Por fim, é possível observar que na maioria dos compósitos com GO ou rGO, a perda percentual de massa no terceiro evento diminui (degradação da cadeia), quando comparado ao PVA puro. Esta observação confirma aumento da estabilidade térmica dos compósitos em relação ao PVA puro (LIANG *et al.*, 2009; DOGAN; ALTIN; BEDELOĞLU, 2022). Além disso, alguns compósitos com maior percentual de cargas, apresentou maior percentual de resíduo, comparado ao PVA puro. Esta observação sugere que houve um aumento na temperatura para decomposição térmica (DOGAN; ALTIN; BEDELOĞLU, 2022).

### **5.1.2 ESPONJAS DE PVA**

#### **5.1.2.1 Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)**

As esponjas foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com o intuito de se observar se houve alguma modificação nas ligações entre a matriz com  $\text{TiO}_2$  e os compósitos com  $\text{TiO}_2$  e rGO. A Figura 10 mostra os compósitos de PVA com as cargas, em diferentes proporções, de rGO e  $\text{TiO}_2$ .

Figura 10: FTIR das esponjas de PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>.

Fonte: (A AUTORA, 2024)

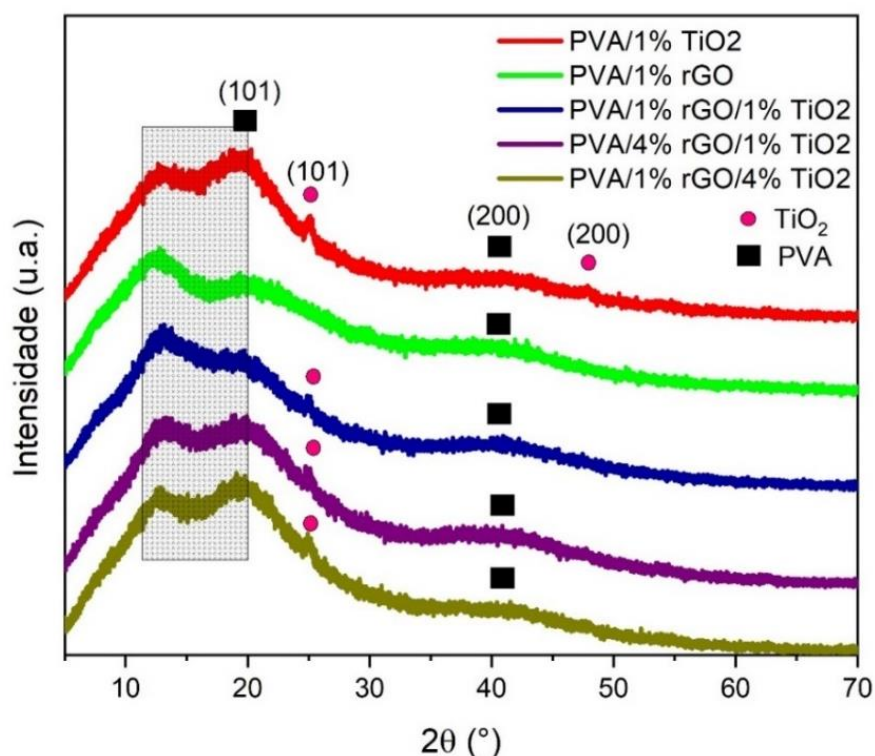
Observou-se que os espectros dos compósitos não apresentaram mudanças significativas quando comparados entre si. Esta observação sugere que, como observado nos filmes, o rGO possui uma interação limitada com o PVA, devido à pequena quantidade de grupos oxigenados em sua estrutura quando comparado ao GO (Figura A1 e A2) (YAO *et al.*, 2015; BOZDOGAN *et al.*, 2020). As bandas presentes nos espectros estão nas mesmas regiões observadas nos filmes, já comentados na seção 5.1.1.1, onde tem-se 3327 cm<sup>-1</sup> estiramento de grupos hidroxila (OH); 2934 cm<sup>-1</sup> e 2851 cm<sup>-1</sup> de (C-H) de CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>; 1721 cm<sup>-1</sup> de carbonila (C=O), 1650 cm<sup>-1</sup> de (C=C) de aromáticos neste caso do rGO, 1254 cm<sup>-1</sup> do (C-O) de grupos acetil remanescentes do PVA, 1110 cm<sup>-1</sup> do (C-O-C) dos grupos acetil e das pontes acetais formadas no processo de reticulação do PVA com o glutaraldeído (TAO *et al.*, 2017; ELSHAHAWY *et al.*, 2020). A banda em 980 cm<sup>-1</sup> foi atribuída ao grupo (O-H) das interações entre o TiO<sub>2</sub> e o PVA.

As interações entre as cargas e o TiO<sub>2</sub> podem aumentar a intensidade da banda, foi o caso da banda em 1721 cm<sup>-1</sup> no compósito PVA/1%rGO/4%TiO<sub>2</sub>. Neste caso sugere-se que houve um aumento nas interações entre carbono e oxigênio,

devido aumento do teor de  $\text{TiO}_2$  (ZHANG *et al.*, 2019). Isto ocorre porque a presença do  $\text{TiO}_2$  também pode participar da formação de ligações cruzadas das cadeias do PVA. Além disso, neste mesmo compósito, observa-se uma leve redução na banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída a menor liberdade de vibração da ligação  $\text{C}=\text{C}$ , devido ao maior número de interações (ZHANG *et al.*, 2019; MUHAMAD *et al.*, 2022).

#### 5.1.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os resultados da difração de raios-X são mostrados na Figura 11. Pode-se observar picos característicos do PVA e do  $\text{TiO}_2$ . Na região entre  $14^\circ$  e  $19^\circ$  observam-se dois picos alargados e de baixa intensidade. Estes picos foram atribuídos ao plano (101) do PVA, que geralmente se apresenta como um pico intenso e um ombro (QIN *et al.*, 2012). Neste caso, sugere-se que após a reticulação com glutaraldeído o PVA houve uma redução área cristalina do polímero, resultando no alargamento dos picos desta região (NAMBIAR *et al.*, 2022). O pico discreto em torno de  $40^\circ$  refere-se ao plano (200) do PVA. A baixa intensidade também foi atribuída à redução de cristalinidade devida à reticulação (QIN *et al.*, 2012; MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2017). O glutaraldeído pode promover uma maior distância entre as cadeias, através das ligações entre os grupos. Este aumento entre as cadeias dificulta a organização das moléculas do PVA em sua estrutura cristalina, diminuindo a cristalinidade (MORANDIM-GIANNETTI *et al.*, 2017).

Figura 11: DRX das esponjas de PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>.

Fonte: (A AUTORA, 2024)

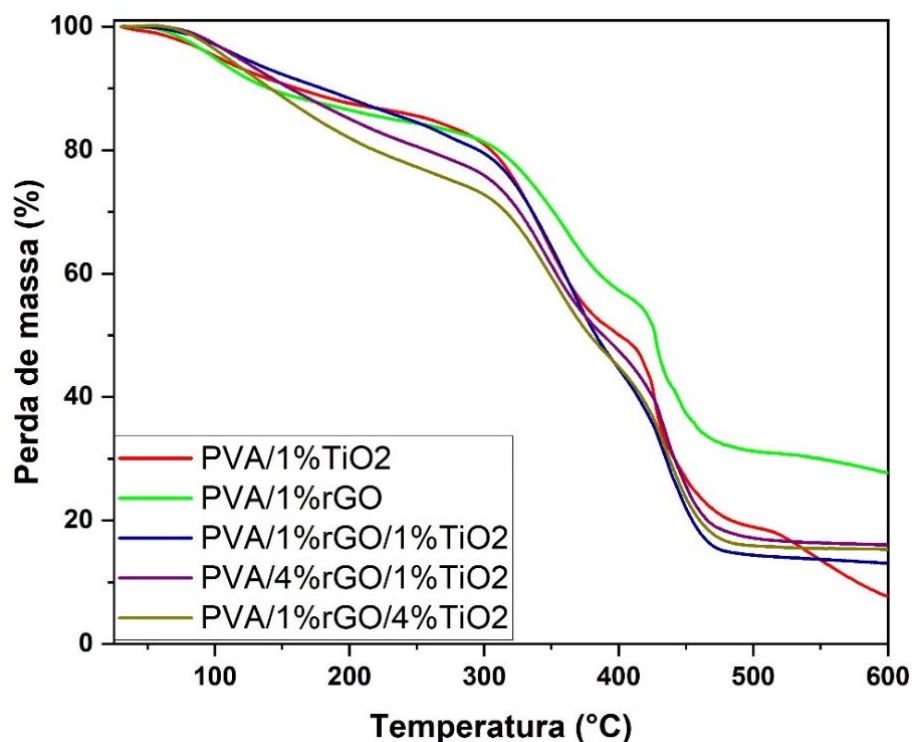
Além disso, pode-se observar o pico em 25°, referente ao plano (101) do TiO<sub>2</sub> anatase. Como esperado, este pico não aparece na amostra contendo apenas rGO. O pico em 47° foi atribuído ao plano (200) do TiO<sub>2</sub>, e só é visível na amostra contendo apenas TiO<sub>2</sub> (ZHANG *et al.*, 2019; SOARES *et al.*, 2021).

#### 5.1.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento térmico das esponjas foi avaliado a partir da TGA. A Figura 12 mostra que os eventos térmicos apresentam perfil pouco definido, se comparado com o perfil das amostras sem glutaraldeído (Figura 9). Esta observação foi atribuída à possível gelificação do PVA, decorrente das ligações cruzadas com o glutaraldeído, que geram estruturas diferentes em sua composição (FIGUEIREDO; ALVES; BORGES, 2008).

O primeiro evento, entre 60 e 180°C, foi atribuído à perda de água. O segundo evento, entre 270 °C e 420 °C, foi atribuído ao início da degradação do PVA, com a quebra dos grupos hidroxila e acetil. Por fim o terceiro evento, entre 400°C e 470°C, foi atribuído a decomposição total da cadeia polimérica (NAMBIAR *et al.*, 2022).

Figura 12: Curvas de TGA das esponjas de PVA /rGO/ TiO<sub>2</sub>.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

Para o compósito PVA/TiO<sub>2</sub> foi observado que não houve estabilização da amostra após o terceiro evento. Neste caso, sugere-se que, por conter apenas TiO<sub>2</sub> em sua composição, possivelmente os grupos foram liberados mais tardiamente e consequentemente retardou o início da degradação e decomposição da cadeia (TOVAR *et al.*, 2020). Isso pode ter ocorrido pois a incorporação do TiO<sub>2</sub> e a reticulação com o glutaraldeído, favorecem as ligações de hidrogênio e ligações entre as cadeias e as partículas de TiO<sub>2</sub>. Este fato acaba dificultando a liberação dos grupos das cadeias. Como consequência tem-se o aumento da estabilidade térmica dos compósitos (DENG *et al.*, 2017).

A estabilidade térmica das esponjas de compósito, quando comparadas com a esponja PVA/TiO<sub>2</sub>, apresentaram aumento de cerca de 22 °C para o início do primeiro evento térmico, entre 12 °C e 23 °C para o início do segundo evento e entre 41 °C e 50 °C para o fim do terceiro evento térmico. Essas informações confirmam a reticulação das cadeias a partir do glutaraldeído (NAMBIAR *et al.*, 2022). Além disso, esses valores podem ter sido influenciados pela inserção das cargas de rGO e TiO<sub>2</sub>,

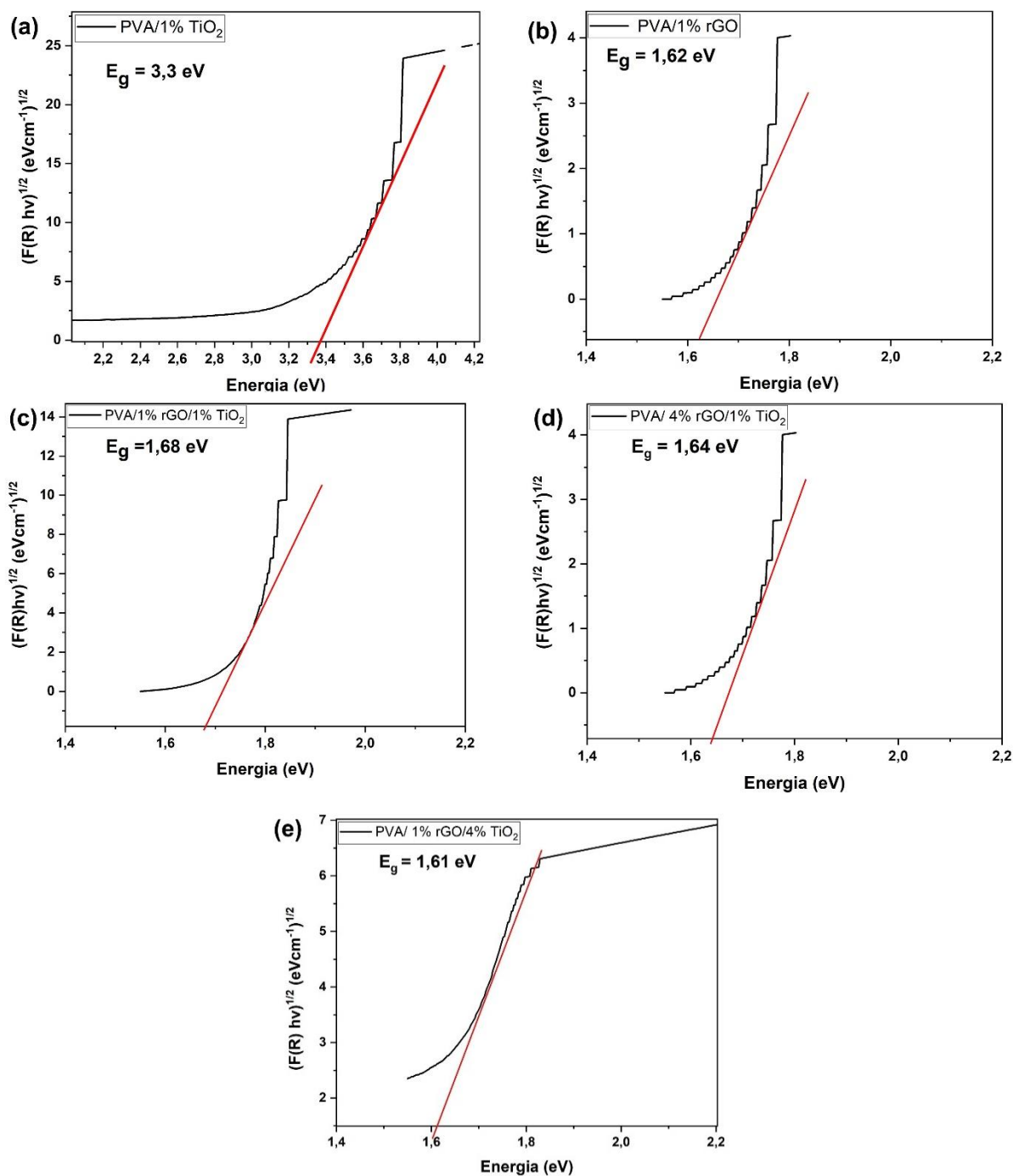
que também podem ter contribuído para a estabilidade térmica a partir de formação de ligações.

#### 5.1.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

As interações entre a radiação e os materiais foram estudadas por DRS, a fim de estimar o *band-gap* das esponjas. A Figura 13 mostra o gráfico onde foram estimadas as energias de *band-gap* das esponjas. A partir dos gráficos pode-se observar que para o PVA/1%TiO<sub>2</sub> o *band-gap* encontrado é compatível com o da literatura, 3,3 eV (KOCIJAN *et al.*, 2022).



Figura 13: Gráfico de Tauc em função da energia de *band-gap* para os compósitos de PVA (a) 1%TiO<sub>2</sub>, (b) 1%rGO, (c) 1%rGO/1%TiO<sub>2</sub>, (d) 4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> e (e) 1%rGO/4%TiO<sub>2</sub>.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

Para os demais compósitos, os *band-gaps* estimados apresentaram valores muito próximos entre si, entre 1,61 eV e 1,68 eV. Além disso, o valor do *band-gap* dos compósitos é menor, quando comparado com o compósito PVA/TiO<sub>2</sub>. Esta observação sugere que houve a formação de uma rede condutora no compósito, facilitando a transferência de carga dentro do material após a excitação do mesmo com a luz (SHESHMANI; NAYEBI, 2017). De acordo com Merazga *et al.* (2020), a

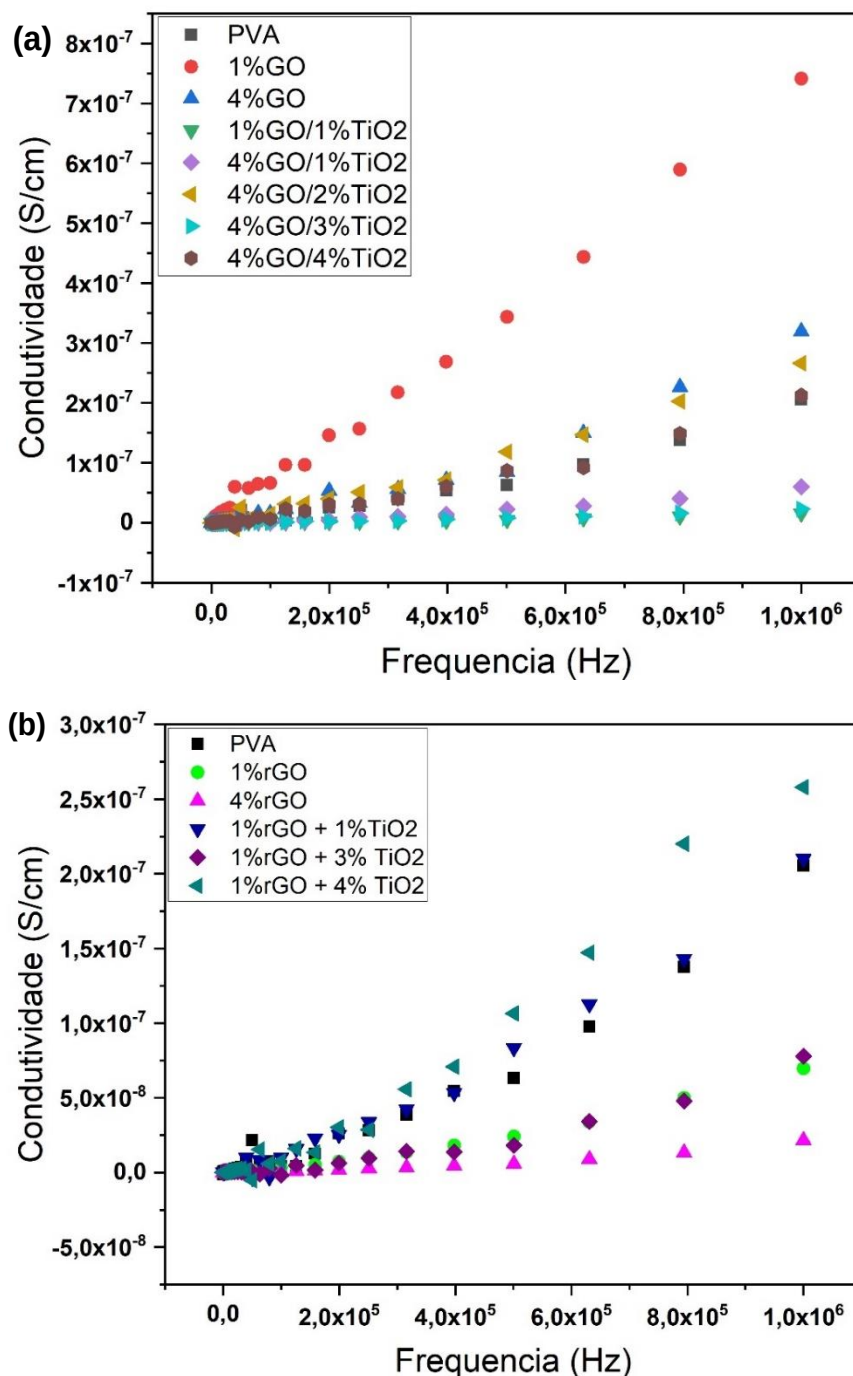
redução do *band-gap* confirma que houve interação eletrônica entre o  $\text{TiO}_2$  e o rGO, que pode ter sido promovida a partir da síntese do material, onde utilizou-se a ponta ultrassom (MERAZGA *et al.*, 2020). Diante destes resultados de redução do *band-gap* nos compósitos com rGO (1,6 eV), quando comparados com o PVA/ $\text{TiO}_2$  (3,2 eV), sugere-se que as propriedades fotocatalíticas dos compósitos apresentam potencial para serem estudadas para aplicações em fotocátalise. De acordo com Zhang *et al.* (2020) um menor valor de *band-gap* indica que é necessária uma menor energia para promover os elétrons. Além disso, quando combinado com outro material condutor, o rGO, a taxa de recombinação par elétron-lacuna ( $h^+/e^-$ ) pode ser reduzida. Isto sugere que o compósito possui uma rede condutora que favorece o transporte de elétrons no material (ZHANG *et al.*, 2020). Este resultado confirma o que foi observado nos filmes compósitos testados para EMI SE e pode ser visto na seção 5.2.2.

## **5.2 CARACTERIZAÇÃO ELETRÔNICA E APLICAÇÃO EM EMI SE DOS FILMES**

### **5.2.1 Espectroscopia de impedância (EI)**

As amostras foram analisadas pela espectroscopia de impedância com o intuito de se observar o comportamento elétrico do PVA e seus compósitos após a adição de cargas como o GO e o rGO. A condutividade de compósitos poliméricos pode ser determinada por portadores de carga que interagem com a matriz polimérica. Alguns fatores, como a quantidade de carga e o grau de dispersão, podem influenciar na interação matriz/carga e refletir na condutividade final do compósito (NINGARAJU; PRAKASH; RAVIKUMAR, 2018). Na Figura 14 observa-se o gráfico da condutividade do PVA com diferentes percentuais de GO e rGO a partir da variação da frequência.

Figura 14: Gráfico de condutividade do PVA e compósitos com diferentes percentuais de  $\text{TiO}_2$  (a) GO e (b) rGO.



Fonte: (A AUTORA, 2023)

Na Figura 14(a) observa-se que o compósito 1%GO, sem  $\text{TiO}_2$ , apresenta uma tendência de maiores de condutividade, quando comparado aos demais compósitos e ao PVA puro. Espera-se que compósitos com cargas de GO não apresentem condutividade, uma vez que esse material tem estrutura condutora desfeita devido aos defeitos da rede e a conjugação interrompida pelos grupos oxigenados inseridos

(BAO *et al.*, 2011). Esta observação pode ser atribuída à possibilidade da dispersão do GO ter sido mais homogênea nessa amostra (GALPAYA *et al.*, 2012). Além disso, o GO apresenta uma condutividade ligeiramente maior, quando comparado apenas com o  $\text{TiO}_2$  (Figura A5).

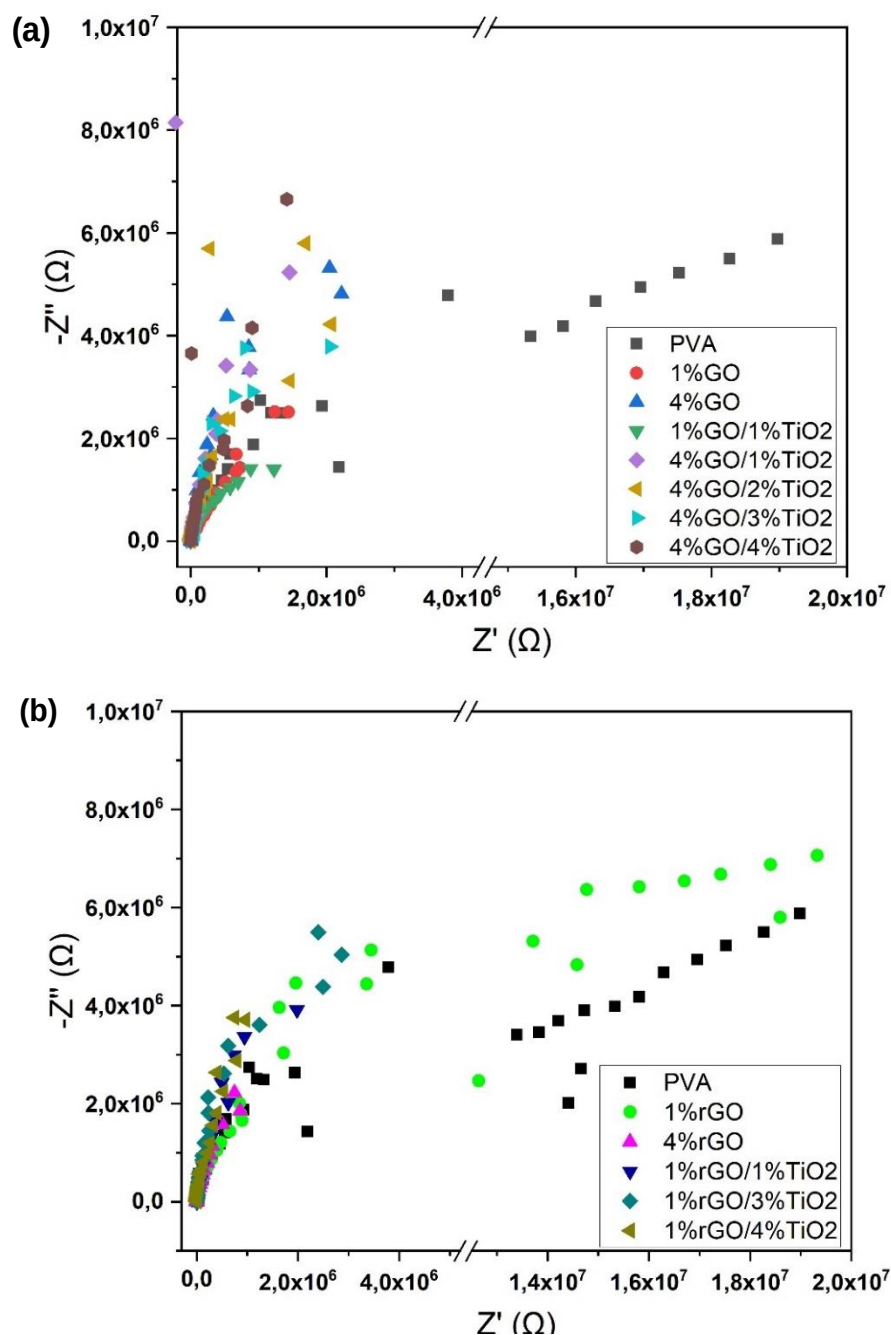
Na Figura 14(b) pode-se observar que os compósitos de 1%rGO/1% $\text{TiO}_2$  e 1%rGO/4% $\text{TiO}_2$ , preparados via ponta ultrassônica, apresentaram uma tendência de maiores valores de condutividade, quando comparado ao PVA puro. Neste caso, o compósito de 1%rGO/4% $\text{TiO}_2$  apresenta uma maior diferença quando comparado com o PVA puro. Esperava-se que a condutividade diferisse em pelo menos uma ordem de grandeza entre os compósitos e o PVA puro. Porém, para isso acontecer é necessário a construção de uma rede condutora, que deveria vir da propriedade condutora intrínseca do rGO. Além disso, uma dispersão homogênea da carga na matriz também contribui para o aumento da condutividade (LAI *et al.*, 2018).

Sugere-se que dois fatores podem ter influenciado na condutividade dos compósitos. O primeiro é a possibilidade do rGO não ter sido totalmente reduzido (Figura A1 e A2), apresentando ainda grupos oxigenados na rede, influenciando no transporte de elétrons na rede (WANG; TURHAN; GUNASEKARAN, 2004). O segundo é possibilidade das cargas não estarem dispersas de forma homogênea no PVA, contribuindo para a formação de aglomerados e impedindo a conexão da rede condutora (APARICIO; VARGAS; BUENO, 2019). Além disso, o tamanho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pode gerar alguns defeitos nas interfaces PVA- $\text{TiO}_2$ , dificultando o transporte dos elétrons, afetando a condutividade do material. É válido destacar que a parte dos emaranhados das cadeias poliméricas pode impedir o transporte dos elétrons, nos compósitos com menor quantidade de carga, reduzindo a condutividade (NINGARAJU; PRAKASH; RAVIKUMAR, 2018).

Pode-se observar que em ambos os gráficos, quanto maior a frequência maior o valor de condutividade obtido. De acordo com Wadhwa *et al.* (2020), em regiões de baixa frequência os elétrons se acumulam na interface da amostra/eletrodo com mais facilidade, o que deixa menos elétrons disponíveis, diminuindo a condutividade. Já em regiões de alta frequência há um aumento na mobilidade dos íons, em virtude da polarização. Neste caso, quanto maior o número de portadores de carga, mais elétrons na banda de condução. Este fato influencia na condutividade, uma vez que esses portadores de carga são essenciais para que ocorra o mecanismo de condução (WADHWA *et al.*, 2020).

A partir da espectroscopia de impedância é possível analisar características elétricas intrínsecas do material, como as propriedades resistiva e capacitiva, além do mecanismo de condução ( SKOVROINSKI, 2008; SAHU; TRIPATHY; SAHOO, 2020). Essas propriedades são obtidas a partir da análise do gráfico de Nyquist, o qual é plotado utilizando 2 componentes: a parte imaginária (eixo y) e a parte real (eixo x). A componente imaginária ( $Z''$ ) fornece informações dos efeitos capacitivos, e a parte real ( $Z'$ ) os efeitos resistivos do material. A Figura 15 mostra os gráficos de Nyquist para os compósitos de PVA com diferentes percentuais de  $\text{TiO}_2$ , GO e rGO.

Figura 15: Gráfico de Nyquist do PVA com diferentes percentuais de  $\text{TiO}_2$  (a) GO e (b) rGO.



Fonte: (A AUTORA, 2023)

Na Figura 15(a) pode-se observar que o PVA puro apresenta um semicírculo assimétrico e com maior valor de  $Z'$ , o que indica uma característica mais resistiva. Porém, com a adição das cargas observou-se que o a formação do arco ficou mais retraída, com tendência a menores valores de  $Z'$ , o que sugere que os compósitos apresentam uma melhoria na propriedade capacitiva (LI; CUI; YANG; MA; *et al.*, 2016). Além disso, a tendência de interceptação dos arcos no eixo x fornece informação sobre a interconectividade da rede condutora. Quanto menor o valor de

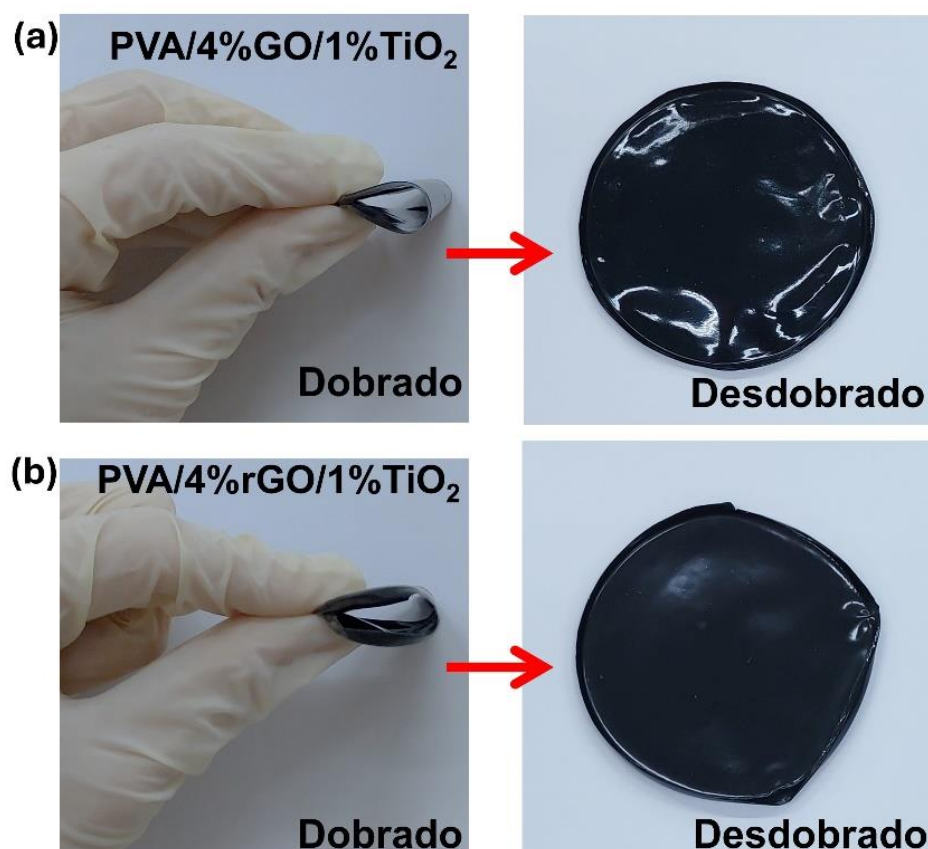
$Z'$ , maior a interconectividade entre os canais da rede condutora, o que está diretamente ligado com a resistividade bruta do material (LI; CUI; YANG; LI; *et al.*, 2016; SAHU; TRIPATHY; SAHOO, 2020).

A Figura 15(b) mostra o gráfico de Nyquist para os compósitos com rGO. Pode-se observar que a amostra 1%rGO apresentou um semicírculo mais alongado que o PVA puro. Este comportamento é atípico, uma vez que o compósito está mais resistivo que o PVA puro. Sugere-se que a dispersão do rGO não foi homogênea, impedindo a formação de uma rede condutora no material. Os demais compósitos apresentaram pontos que tenderam à origem do eixo x ( $Z'$ ) e maiores valores em y ( $-Z''$ ), sugerindo que o material tem um perfil mais capacitivo (LI; CUI; YANG; LI *et al.*, 2016). Este fato pode ser atribuído à dispersão mais homogênea do  $\text{TiO}_2$ , em relação à dispersão do rGO, material mais condutor (Figura A5), desta forma a rede condutora formada foi mais influenciada pela primeira carga.

### 5.2.2 Interferência eletromagnética (EMI)

A flexibilidade é uma característica altamente desejada em revestimentos utilizados para proteção EMI (YAO *et al.*, 2022). A Figura 16 mostra imagens de como ficaram os filmes compósitos com 1% $\text{TiO}_2$  e 4%GO ou rGO. As imagens demonstram a flexibilidade mecânica dos filmes, que recuperam a sua forma após serem dobrados. No caso dos compósitos de GO, esta flexibilidade pode ser atribuída à menor cristalinidade conferida pela carga, concordando com o resultado do DRX. Além disso, estes filmes apresentaram, aparentemente, um aspeto mais brilhante. Esta observação foi atribuída à melhor dispersão e homogeneidade do GO na matriz de PVA. Apesar de terem apresentado uma maior cristalinidade (observado no DRX), os filmes com rGO também apresentam boa flexibilidade. O PVA é um polímero flexível (mesmo sendo semicristalino) e essa flexibilidade foi mantida mesmo com a adição das cargas (LI, 2023).

Figura 16: Imagens dos filmes compósitos (a) PVA/4%GO/1%TiO<sub>2</sub> e (b) PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> dobrados e desdobrados.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

A Figura 17 mostra os valores de  $SE_R$ ,  $SE_A$  e o somatório final  $SE_T$  obtidos através da configuração do VNA para medições de EMI SE. Estes parâmetros podem ser calculados a partir da manipulação do parâmetro complexo S e são obtidos diretamente do experimento (WANG *et al.*, 2021; CARVALHO *et al.*, 2024). O PVA é um polímero não condutor e por isso não é capaz de influenciar significativamente os mecanismos de reflexão ou absorção no meio. No entanto, a introdução de uma carga condutora permite que o PVA apresente um pequeno nível de condutividade iônica, podendo apresentar uma pequena contribuição da  $SE_R$  (AHAMAD; AHMED, 2023). Enquanto isto, a polarização dielétrica das cadeias rodeadas por moléculas de água e os defeitos inerentes à rede polimérica contribuem mais significativamente para a  $SE_A$  (KUMARI *et al.*, 2024). A adição do óxido de titânio, um semiconductor, diminui os valores de EMI SE. Este fato pode ser explicado pela maior rigidez e estabilidade nas cadeias, promovida pela forte interação (ligação de hidrogênio) entre os grupos

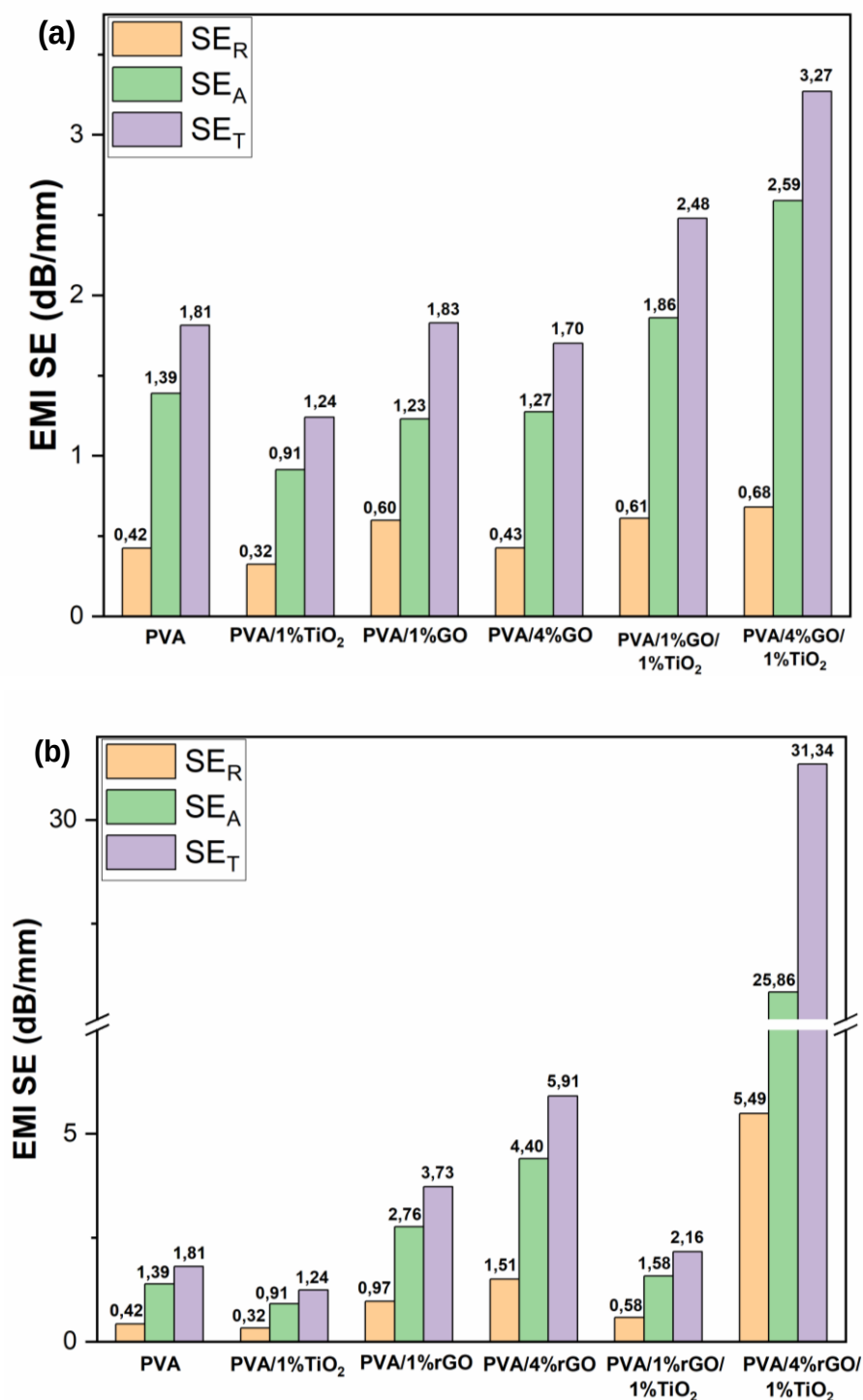


hidroxila e oxigênio com grupos do  $\text{TiO}_2$ , dificultando a polarização dielétrica das espécies (JI *et al.*, 2022).

A medida das curvas I-V dos pós compactados e a resistividade resultantes (Figura A5) mostraram que o  $\text{TiO}_2$  tem uma condutividade menor em comparação com o GO. Por outro lado, o rGO tem uma condutividade significativamente mais alta do que o GO em toda a faixa de potencial aplicada, como esperado. Quando GO ou rGO é adicionado ao PVA, os comportamentos de blindagem apresentados foram diferentes. No caso do GO (Figura 17(a)), a adição de 1% apresentou um pequeno aumento na  $\text{SE}_T$ , quando comparado com PVA/ $\text{TiO}_2$ . No entanto, a adição de 4% provocou uma diminuição deste valor. Dado este comportamento, foi efetuada uma análise dos parâmetros  $\text{SE}_A$  e  $\text{SE}_R$  separadamente, correlacionando-os com as características estruturais desta carga. Os domínios grafíticos (que podem favorecer a mobilidade eletrônica) do GO apresentam uma série de defeitos e grupos oxigenados, o que leva a uma baixa condutividade e consequente impacto negativo nos valores de  $\text{SE}_R$  (NAWAR; MOHAMMED; YAHIA, 2019). No entanto, a elevada densidade de defeitos na estrutura também contribui para a polarização dipolar e interfacial dentro das camadas. Este fato pode resultar em perdas dielétricas e levar a um aumento da absorção EMI na frequências de micro-ondas com o aumento quantidade de GO (AHAMAD; AHMED, 2023).

No caso dos filmes com rGO (Figura 17(b)), o valor total da blindagem é mais que o dobro, com 1% de rGO e mais que o triplo, com 4% de carga, em comparação com o PVA puro. Este comportamento ocorre porque o processo de redução química melhora as propriedades elétricas do rGO, restaurando os domínios condutores e as rede de ligações  $\pi$  deslocalizadas (PARK; CHANG, 2019; SILVA *et al.*, 2020). Embora o rGO tenha menos grupos contendo oxigênio na sua estrutura (Figura A2 e A4) e uma menor capacidade de interagir com o PVA, a sua maior condutividade e distribuição dentro da matriz polimérica melhora a blindagem total média das ondas eletromagnéticas da banda X. A região da banda X (8 a 12 GHz) é amplamente utilizada na comunicação sem fios (LAI *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2022).

Figura 17: EMI SE médio, na banda X, para os filmes PVA puro e compósitos de (a) GO e (b) rGO.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

Avaliando os filmes de compósitos ternários, o efeito sinérgico das interações entre espécies de diferentes naturezas apresenta características interessantes para a blindagem EMI. Os compósitos ternários contendo GO (Figura 17(a)) mostraram um aumento progressivo do SE<sub>T</sub> com o aumento do percentual de cargas. Em ambos os

compósitos (1%GO/1%TiO<sub>2</sub> e 4%GO/1%TiO<sub>2</sub>) a proporção de SE<sub>A</sub>, em relação a SE<sub>T</sub> foi inferior a 80%. A natureza hidrofílica e a interação entre as três espécies que compõem os compósitos indicam que, ao contrário do efeito do TiO<sub>2</sub> puro no PVA, o GO foi dispersado de forma homogênea, reduzindo a possibilidade de aparecimento de pontos nucleantes (PEI; CHENG, 2012; BIAN *et al.*, 2015). Este fato ajudou a reduzir o enrijecimento da estrutura polimérica em alguns dos compósitos e contribuiu para eficiência de absorção e reflexão (SILVA *et al.*, 2020; PRINCE *et al.*, 2024;) Esses dados concordam com os valores de cristalinidade obtidos com a adição de GO na matriz. A ação do GO levou a uma maior polarização e acumulação de carga através do TiO<sub>2</sub>, bem como a uma perda dielétrica eficiente, atingindo 3,27 dB/mm para PVA/1%TiO<sub>2</sub>/ 4%GO (ALGETHAMI, 2022).

Os valores de EMI SE para os compósitos ternários com rGO (Figura 17(b)) demonstram diferenças no mecanismo de interação. O espectro FTIR (Figura 7(b)) sugere a baixa interação entre o PVA, o TiO<sub>2</sub> e o rGO, indicando que estes componentes podem atuar independentemente. Assim, sugere-se que com a adição de apenas 1% de rGO, houve um efeito competitivo entre a natureza semicondutora do TiO<sub>2</sub> e a natureza condutora do rGO (Figura A5). Para o compósito com 4% rGO, a quantidade de carga condutora também aumentou, contribuindo para o aumento de SE<sub>T</sub> em aproximadamente 15 vezes, em comparação com PVA/1%rGO/1%TiO<sub>2</sub>. Este aumento sugere que houve uma proximidade da distribuição da carga ao limiar de percolação no PVA (DOGAN; ALTIN; BEDELOĞLU, 2022; LI *et al.*, 2022; ADAMI *et al.*, 2023).

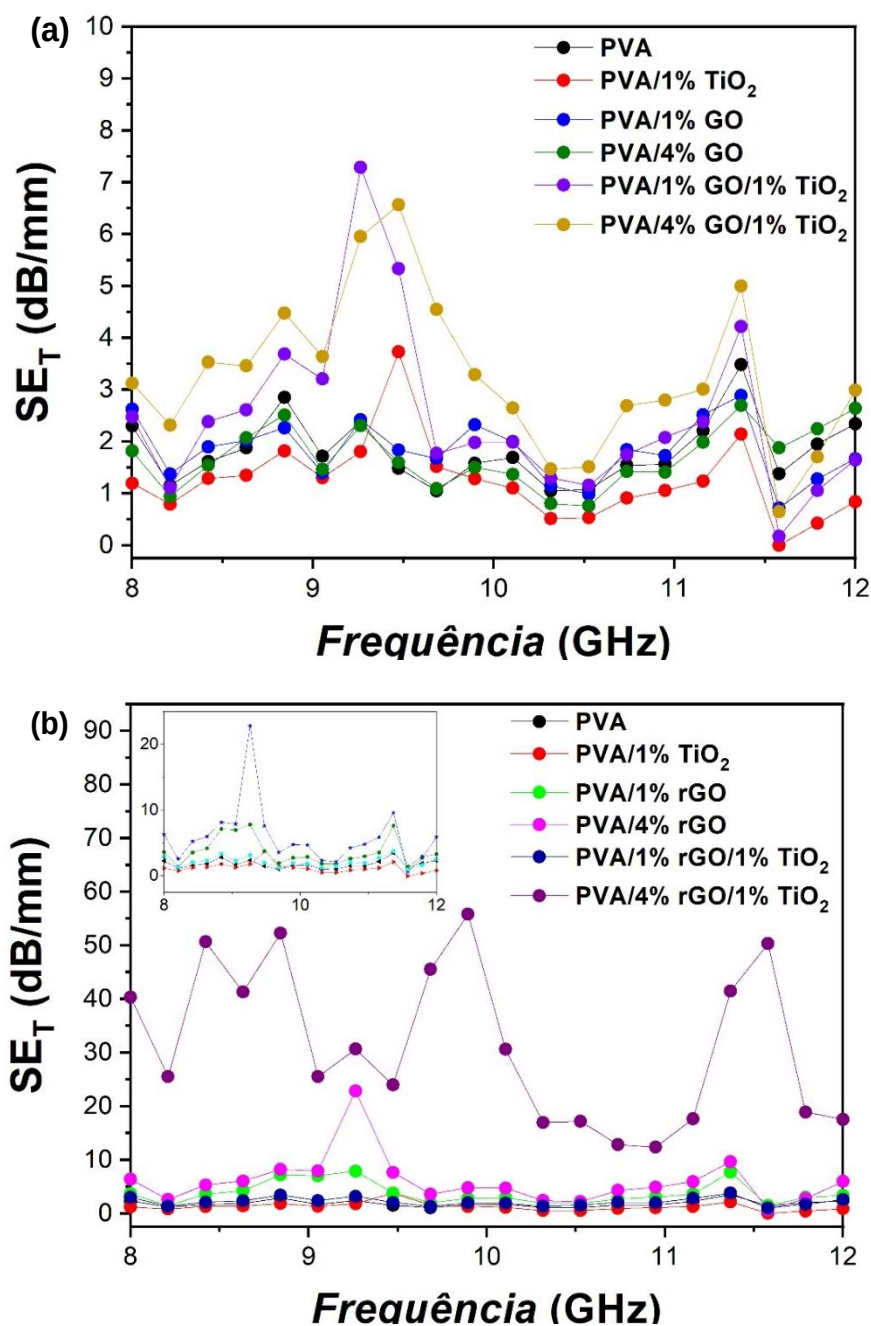
Além disso, o SE<sub>A</sub> para o filme de PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> corresponde a 82,5% da blindagem total. Estes dados apoiam o papel do TiO<sub>2</sub> na perda dielétrica com maior eficiência dentro da matriz condutora (JI *et al.*, 2022). Neste caso, o TiO<sub>2</sub> e o rGO podem ter formado uma combinação sinérgica eficaz que contribuiu para o aumento do valor de EMI SE. O TiO<sub>2</sub> pode atuar como um material dielétrico, ajudando absorver e dispersar internamente as micro-ondas. Esse mecanismo facilita a geração de dipolos e permite que o compósito dissipe a energia das ondas EM através de perda dielétrica (PRINCE *et al.*, 2024). Enquanto o rGO, sugere-se que devido à sua elevada condutividade elétrica e área de superficial, ele facilita a absorção ondas e dispersão (JOVANOVIĆ *et al.*, 2023). A condutividade do rGO permite que a conversão de energia das ondas eletromagnéticas em calor seja mais eficiente. Além disso, a rede condutora permite que as ondas sejam dissipadas dentro do material, aumentando o

efeito de absorção (FANG *et al.*, 2019). Desta forma, a interação entre o  $\text{TiO}_2$  e rGO, quando bem distribuídos no compósito, resulta numa maior atenuação das ondas eletromagnéticas.

De acordo com Yao *et al.*, a adição de  $\text{TiO}_2$  a compósitos à base de rGO pode melhorar significativamente o desempenho do EMI SE, com valores que variam com a proporção entre os materiais e as condições experimentais (YAO *et al.*, 2022). Sugere-se que a combinação de um material condutor com um dielétrico pode aumentar as perdas de energia das ondas eletromagnéticas através de mecanismos de absorção e reflexão. Diversos materiais e tecnologias têm sido amplamente explorados na literatura para otimizar a componente de absorção na blindagem de EMI. Isso ocorre porque, embora seja eficaz, a blindagem obtida a partir do mecanismo de reflexão pode gerar radiação secundária, que por sua vez pode causar interferências significativas no meio externo (JI *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2023).

A Figura 18 mostra os valores de  $\text{SE}_T$  em função da banda X, demonstrando que a blindagem alcançada pelos filmes de compósitos ternários foi ainda maior em frequências específicas. Entre 9,3 e 9,5 GHz, os filmes com 1 e 4% de GO atingiram 7,28 e 6,56 dB/mm, respectivamente. O filme compósito PVA/4%rGO/1% $\text{TiO}_2$  apresentou valor de 55,80 dB/mm a 9,9 GHz, demonstrando que o material apresenta resultados ainda mais interessantes nesta frequência. Em todos os casos, a normalização da espessura foi utilizada como estratégia de comparação entre os filmes. Como as medidas foram realizadas em áreas de mesma dimensão, e a matriz polimérica (PVA) também é a mesma para todas as amostras, o parâmetro físico mais simples que distingue os filmes é a espessura. Esta estratégia tem sido utilizada na literatura (LAI *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2020; CARVALHO *et al.*, 2024).

Figura 18: EMI  $SE_T$  em função da frequência, para os filmes PVA puro e compósitos de (a) GO e (b) rGO.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

O filme compósito mais eficiente em termos de EMI SE entre os compósitos estudados neste trabalho, PVA/4%rGO/1% $TiO_2$ , foi comparado com alguns materiais recentemente explorados na literatura. A Tabela 4 mostra alguns trabalhos publicados onde foi estudada a EMI SE de compósitos poliméricos. Rao *et al.* sintetizaram um compósito onde partículas de  $Fe_2O_3$  foram decoradas com carbono poroso 3D e depois inseridas em PVA ( $Fe_3O_4@3D$ carbono poroso/PVA), relatando que para

amostras de 0,3 mm de espessura, o EMI SE foi de 50 dB/mm na faixa de 8-12 GHz (RAO *et al.*, 2015). Lai *et al.* prepararam um filme compósito combinando carvão ativado (CA) com rGO e dispersou este material em PVA (PVA/rGO@AC); os autores relataram que amostras com 10% de rGO@AC em peso, com aproximadamente 1% de rGO, resultaram em valores de EMI SE de 17,5 dB/mm (LAI *et al.*, 2018). Marka *et al.* sintetizaram um compósito de grafeno@MgO/PVA, com uma espessura de 1 mm, reportando que materiais com 15% em peso apresentaram uma EMI SE de 20,6 dB/mm a 12,4 GHz (MARKA *et al.*, 2019). Yao *et al.* sintetizaram um compósito de MXene/grafeno@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PVA com uma espessura de 1 mm, apresentando um EMI SE de 36 dB/mm na banda X (YAO *et al.*, 2022).

Tabela 4: Exemplos de trabalhos de compósitos à base de polímero/material carbonáceo.

| Amostra                                              | Espessura (mm) | Carga do material à base de carbono (%) | Frequência (GHz) | Eficácia de blindagem (dB/mm) | Ano  | Referência          |
|------------------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|------------------|-------------------------------|------|---------------------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @3Dcarbono poroso/PVA | 0,30           | 15                                      | 8-12             | 50,0                          | 2015 | RAO <i>et al.</i>   |
| PVA/CA@rGO                                           | 1,00           | 1                                       | 8-12             | 17,5                          | 2018 | LAI <i>et al.</i>   |
| Grafeno@MgO/PVA                                      | 1,00           | 15                                      | 8-12             | 20,6                          | 2019 | MARKA <i>et al.</i> |
| Mxene/grafeno@Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PVA    | 1,00           | 33                                      | 8-12             | 36,0                          | 2022 | YAO <i>et al.</i>   |
| rGO/TiO <sub>2</sub> /PVA                            | 0,01           | 4                                       | 9,9              | 55,8                          | 2024 | Este trabalho       |

NOTAS: PVA: poli(álcool vinílico); rGO: óxido de grafeno reduzido; CA: carbono ativado.

A análise dos dados na Tabela 4 evidencia ainda mais diferenças nas cargas adicionadas e respectivas percentagens nos muitos compósitos, em comparação com o nosso trabalho. São relatados aqui filmes compósitos de TiO<sub>2</sub>/PVA com cargas de até 4% de GO ou rGO, obtidos por métodos simples (evaporação de solvente) e utilizando materiais convencionais ou de baixo custo. A uma frequência de 9,9 GHz, um EMI SE de 55,8 dB/mm e um SE<sub>A</sub> de 82,5% foram alcançados para o compósito com PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub>. Esses resultados excedem os de muitas metodologias semelhantes, inclusive os listados na Tabela 4. Além disso, Ayub *et al.* (2021) enfatizam que os compósitos à base de polímeros são promissores para a eficácia da blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE), por serem materiais leves,

econômicos e fáceis de processar, quando comparados com os compósitos à base de metal, por exemplo. Este fato apoia o nosso interesse em continuar explorando os compósitos ternários apresentados no nosso estudo (AYUB *et al.*, 2021).

### 5.3 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DAS ESPONJAS DE PVA/RGO/TIO<sub>2</sub> PARA FOTODEGRADAÇÃO DO AZUL DE METILENO

#### 5.3.1 Estudo da radiação para fotodegradação em UVC, UVA e LED

O estudo da atividade catalítica das esponjas sob diferentes radiações na solução de azul de metileno foi avaliado. Na Figura 19 pode-se observar o percentual de remoção de cor do corante em cada fonte de radiação. Observou-se que a radiação UVC foi a fonte que apresentou maior percentual de remoção para todas as esponjas. Esse resultado pode estar associado ao fato da lâmpada UVC emitir os fótons mais energéticos, se comparada às lâmpadas LED e UVA. Isto ocorre porque a radiação UVC abrange ondas de comprimento de 100 nm a 280 nm. A lâmpada de LED tem comprimento de onda em torno de 400 nm e 700 nm e a de UVA de 315 nm e 400 nm. De acordo com a equação de Planck, Equação 6, quanto menor o comprimento de onda, maior a energia da luz (SILVA *et al.*, 2023).

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (6)$$

onde E é a energia, h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda.

De acordo com os resultados obtidos a partir da Equação 6, a lâmpada de LED é a menos energética e pode ser suficiente para excitar elétrons que estejam em regiões de *band-gap* entre 1,77 eV e 3,09 eV, a lâmpada de UVA entre 3,09 eV e 3,93 eV e a lâmpada de UVC entre 4,42 eV e 12,40 eV. Neste caso, as transições energéticas ocorrem quando um fóton, com energia igual ou superior ao *band-gap*, é absorvido, promovendo um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Este processo de excitação gera pares elétron-lacuna (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>), que são fundamentais para a promoção da fotocatalise. Estes pares participam de reações de oxirredução, gerando espécies radicais oxidantes. Estes radicais, neste caso as lacunas, são capazes de oxidar a matéria orgânica, por exemplo os corantes, resultando na degradação do mesmo (KOCIJAN *et al.*, 2022). As reações genéricas podem ser vistas no Tabela 5.

Tabela 5: Principais reações da degradação fotocatalítica empregando o TiO<sub>2</sub>.

| Reação                                                                                    | Etapa                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\text{TiO}_2 + h\nu \longrightarrow \text{e}^-_{(\text{BC})} + \text{h}^+_{(\text{BV})}$ | Foto-excitação do TiO <sub>2</sub>                  |
| $\text{h}^+_{(\text{BV})} + \text{OH}^-_{(\text{ads})} \longrightarrow \bullet\text{OH}$  | Oxidação do OH <sup>-</sup>                         |
| $\text{O}_{2(\text{ads})} + \text{e}^-_{(\text{BC})} \longrightarrow \bullet\text{O}^-_2$ | Redução do O <sub>2</sub>                           |
| $\text{RH} + \bullet\text{OH} \longrightarrow \bullet\text{R} + \text{H}_2\text{O}$       | Oxidação da matéria orgânica por radicais oxidantes |
| $\text{RH} + \text{h}^+_{(\text{BV})} \longrightarrow \bullet\text{R}^+$                  | Oxidação da matéria por lacuna                      |
| $\bullet\text{R} \longrightarrow \text{subprodutos} + \text{e}^-$                         | Degradação da matéria orgânica                      |

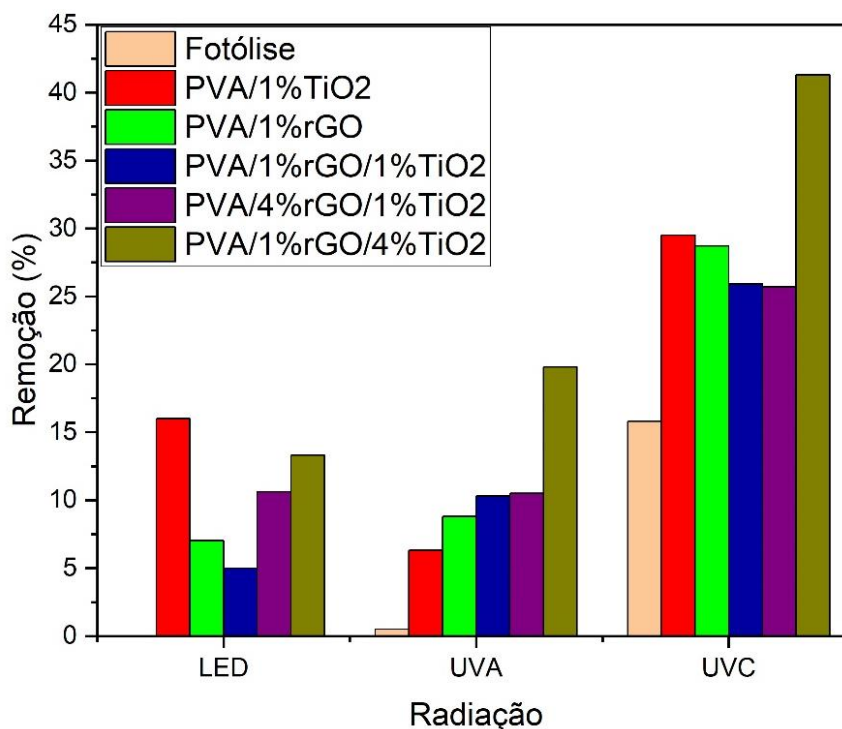
$h\nu$  é fóton; ads é adsorvido na superfície; BC é banda de condução; BV é banda de valência; RH é molécula orgânica genérica;

Fonte: Adaptado de (Nascimento, 2023).

Os valores de energia das lâmpadas e os *band-gaps* correspondentes foram avaliados e sugere-se que as radiações testadas sejam capazes de promover as transições energéticas nas esponjas, uma vez que o *band-gap* estimado para as esponjas, a partir do DRS (Figura 13), é em torno de 1,6 eV. Porém, a radiação UVC, que tem maior energia, pode acabar gerando efeitos indesejados. Dentre os efeitos estão a perda de energia na forma de calor e a degradação do material. Estes efeitos podem contribuir com a redução da eficiência do material (MIAH *et al.*, 2024). Além disso, a radiação UVC é mais agressiva e difícil de trabalhar, pois em períodos longos de exposição, pode ser absorvida pelo DNA e comprometer a função celular, causando danos à saúde do ser humano (SORO *et al.*, 2023). A radiação de onda de comprimento UVC, estar presente em quantidades mínimas na radiação solar (na superfície da terra) (WANG; YU, 2023). Além disto, esta radiação é capaz de promover a degradação de corantes (através da quebra de ligações duplas), mesmo na ausência de um fotocatalisador, o que dificultaria avaliar a eficiência do material a ser estudado (NASCIMENTO, 2023).



Figura 19: Estudo de radiação do processo fotocatalítico para as esponjas em função do tempo.



FONTE: (A AUTORA, 2024)

Na Figura 19 é possível observar que na radiação UVC a fotólise apresentou uma remoção de aproximadamente 15%, diferente do que aconteceu nas outras radiações. Este percentual de remoção de cor se dá devido a processos fotoquímicos, como quebra direta das ligações químicas, formação de espécies reativas de oxigênio, excitação molecular e absorção direta da radiação UV pelo corante. Essas reações envolvem a interação direta dos fótons de alta energia com as moléculas do corante, degradando a molécula e, consequentemente, provocando a remoção da cor (RAUF; ASHRAF, 2009).

No caso da lâmpada de LED, a eficiência seria ideal, caso a lâmpada utilizada estivesse no comprimento de onda específico (775 nm), que corresponde a um *band-gap* de 1,6 eV (Equação 4) das esponjas. Porém, a lâmpada de LED compreende todo o espectro do visível (400 a 700 nm) e as esponjas, de acordo com a análise de DRS (Figura 13) são excitadas, teoricamente, em comprimento de onda específico de 775 nm. Diante disto, apesar da radiação ser capaz de promover os elétrons, as transições não aconteceriam de forma eficiente (COLACE; ASSANTO; DE LACOVO, 2024).

Diante disto, a radiação escolhida para trabalhar foi a UVA, pois além de ser capaz de promover as transições nas esponjas estudadas, é menos agressiva que a

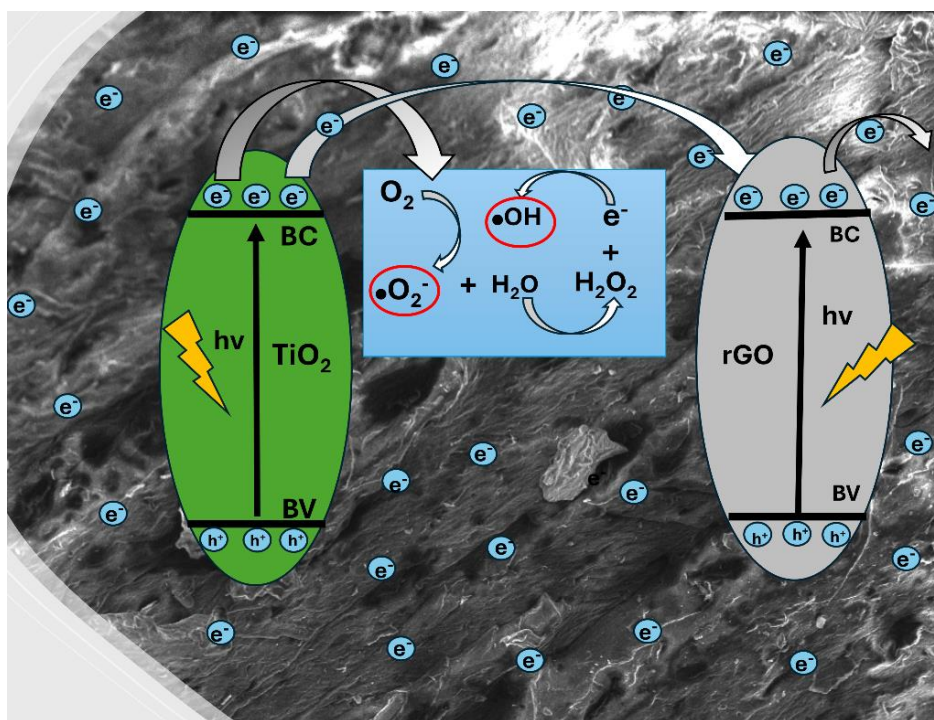
radiação UVC e mais eficiente que a radiação LED. Além disto, a radiação UVA também faz parte da composição da luz solar presente na superfície da terra. A luz solar é composta por aproximadamente 3% a 5% de luz UV, 42% a 43% luz visível e 52% a 55% de luz infravermelha próxima (WANG; YU, 2023). É válido ressaltar que a luz solar vem sendo aproveitada em processos fotocatalíticos devido a sua eficiência e disponibilidade (SILVA *et al.*, 2023).

Ainda na Figura 19 pode-se observar que, na radiação UVA, a esponja PVA/1%TiO<sub>2</sub> e a esponja PVA/1%rGO apresentam percentual de remoção entre 6% e 8%. Sugere-se que esses valores são decorrentes ao fato do rGO (isolado) ter baixa atividade fotocatalítica, por exemplo por não ser capaz de produzir espécies reativas de oxigênio (ROS). O TiO<sub>2</sub> (isolado) apresenta uma alta taxa de recombinação par elétron-lacuna, o que reduz a eficiência deste fotocatalisador (MA *et al.*, 2020; REN *et al.* 2021). O percentual de remoção de cor para as esponjas 1%rGO/1%TiO<sub>2</sub> e 4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> foi cerca de 10%, enquanto para a esponja 1%rGO/4%TiO<sub>2</sub> foi de cerca de 20%. Comparando as esponjas rGO/TiO<sub>2</sub> com a esponja PVA/TiO<sub>2</sub>, pode-se afirmar que a eficiência fotocatalítica foi aumentada, provavelmente devido à redução da recombinação par elétron/lacuna (FANG *et al.*, 2015). Sugere-se que isto ocorreu pois, o rGO reduziu a taxa de recombinação par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ), ou seja, houve um aprimoramento da eficiência de separação dos portadores foto gerados. Isso ocorre porque o rGO possui condutividade elétrica (Figura A5), o que contribui para a transferência de elétrons fotoexcitados ao longo do compósito, evitando a recombinação (YANG; XU 2013).

Nas esponjas 1%rGO/1%TiO<sub>2</sub> e 4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> o percentual de remoção de cor foi cerca de 10 pontos percentuais menor quando comparada à esponja 1%rGO/4%TiO<sub>2</sub>. De acordo com a literatura, o TiO<sub>2</sub> é um fotocatalisador que apresenta atividade fotocatalítica sob irradiação de luz ultravioleta < 387 nm. Por isso, quanto maior a quantidade de TiO<sub>2</sub>, maior a atividade fotocatalítica do material (KOCIJAN *et al.*, 2022). A combinação do TiO<sub>2</sub> com materiais que possuem resposta no espectro do visível, por exemplo os materiais derivados de grafeno, reduz a taxa de recombinação par elétron ( $e^-$ ) lacuna ( $h^+$ ) permitindo que a atividade fotocatalítica seja aumentada (REN *et al.*, 2021). Porém, o excesso de rGO pode influenciar reduzindo a interação da radiação com o TiO<sub>2</sub>, reduzindo a eficiência de remoção de cor (MA *et al.*, 2020.)

A partir dos resultados obtidos foi proposto um mecanismo de como ocorre a fotocatalise para remover a cor do azul de metileno. A Figura 20 mostra um esquema de como são gerados os radicais, em um semiconductor, que interagem com o corante para que ocorra a degradação da molécula.

Figura 20: Possível mecanismo fotocatalítico nas esponjas de PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>.



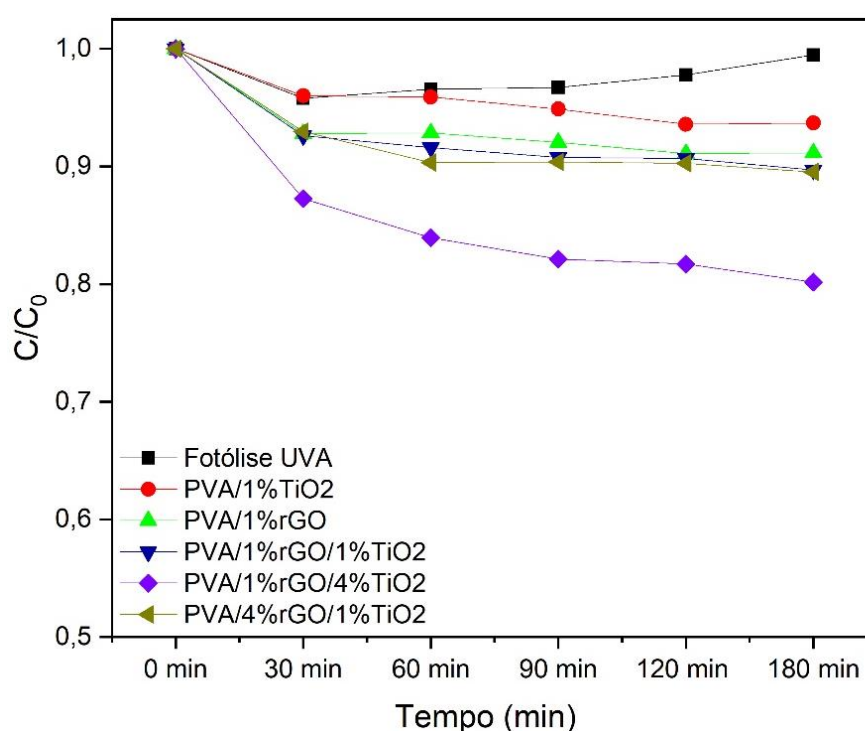
Fonte: Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2019)

A partir da Figura 20 sugere-se que, sob irradiação da fonte de luz, os elétrons ( $e^-$ ) presentes na BV do TiO<sub>2</sub> são excitados para a BC, gerando o par elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ). O rGO atua como aceitador de elétrons e através de sua rede condutora, transporta o elétron pela superfície do compósito, reduzindo a taxa de recombinação do par  $e^-/h^+$ . Para a fotodegradação do azul de metileno, é proposto que o azul de metileno pode perder elétrons, quando exposto à radiação (UVA). Além disto, existe também um mecanismo onde o elétron proveniente da BC do TiO<sub>2</sub> reage com o oxigênio dissolvido, produzindo radicais superóxidos ( $\bullet O_2^-$ ) (ZHANG *et al.*, 2019; MA *et al.*, 2020). Além disso, as lacunas da BV podem reagir com a água e gerar radicais  $\bullet OH$  e  $\bullet O_2^-$ . Os radicais gerados em todos os mecanismos são as espécies ativas que reagem com os elétrons perdidos pelo azul de metileno, causando sua degradação, podendo ser gerados produtos como o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, caso ocorra a mineralização do composto orgânico (FANG *et al.*, 2015).

### 5.3.2 Avaliação da atividade fotocatalítica das esponjas com diferentes proporções de TiO<sub>2</sub> e rGO

O desempenho de degradação das esponjas PVA/rGO/TiO<sub>2</sub> foi testado comparando o comportamento de cada material na presença do azul de metileno sob irradiação UVA. Os resultados estão mostrados na Figura 21, com a fotólise e o experimento realizado na ausência das esponjas, ou seja, apenas a solução do corante.

Figura 21: Comparação do desempenho de degradação das esponjas com diferentes percentuais de PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

De acordo com os resultados mostrados na Figura 21 a esponja PVA/1%rGO/4%TiO<sub>2</sub> foi a mais eficiente para a degradação do azul de metileno. Esse efeito era esperado, uma vez que o TiO<sub>2</sub> atua com conhecida atividade fotocatalítica na radiação UVA. Neste caso, uma maior quantidade de TiO<sub>2</sub> aumenta a atividade fotocatalítica do material (KOCIJAN *et al.*, 2022). Para as esponjas contendo 1% rGO e 4%rGO a atividade fotocatalítica foram similares. Neste caso, quanto melhor a dispersão do rGO, melhor será a rede condutora das esponjas, e consequentemente melhor o desempenho do rGO como co-catalisador (YU *et al.*, 2022). Este fato sugere que, após serem excitados pela radiação UVA, os elétrons da BV do TiO<sub>2</sub> são

promovidos para a BC e em seguida fluem ao longo da rede condutora do rGO. Esse movimento reduz a taxa de recombinação par  $e^-/h^+$  e aumenta o desempenho fotocatalítico do material (MOMEN; PIRI; KARIMIAN, 2020). Por este motivo, foi escolhida a esponja PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> para dar continuidade nos demais testes fotocatalíticos. Além disso, a composição 4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> foi o compósito com resultados promissores nos estudos de EMI SE.

### 5.3.3 Estudo multivariado dos parâmetros operacionais na fotodegradação

Foi realizado um planejamento fatorial para avaliar o efeito das massas das esponjas (entre 0,02 g e 0,04 g), o pH do meio da solução de azul de metileno 10 ppm (entre 5 e 9) e o grau de agitação do sistema (entre 150 rpm e 350 rpm) e tempo fixo de 40 min. Os resultados estão mostrados na Tabela 6.

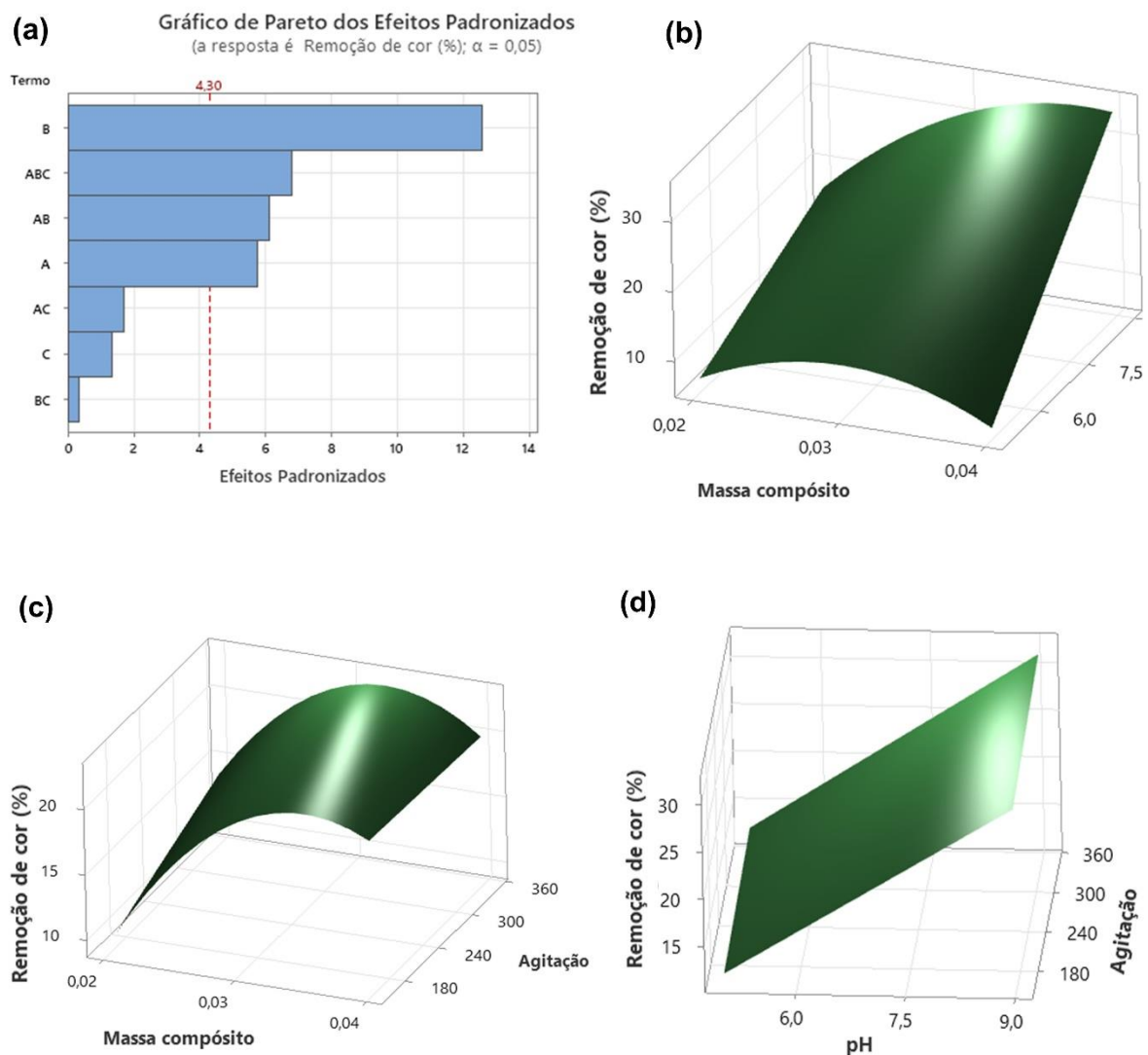
Tabela 6: Planejamento experimental 2<sup>3</sup> para avaliação do percentual de remoção de cor nos experimentos da massa das esponjas, pH e grau de agitação do sistema.

| Experimento | Massa das esponjas (g) | pH  | Grau de agitação (rpm) | Remoção de cor (%) |
|-------------|------------------------|-----|------------------------|--------------------|
| 1           | (-)                    | (-) | (-)                    | 10                 |
| 2           | (+)                    | (-) | (-)                    | 2                  |
| 3           | (-)                    | (+) | (-)                    | 9                  |
| 4           | (+)                    | (+) | (-)                    | 39                 |
| 5           | (-)                    | (-) | (+)                    | 4                  |
| 6           | (+)                    | (-) | (+)                    | 11                 |
| 7           | (-)                    | (+) | (+)                    | 24                 |
| 8           | (+)                    | (+) | (+)                    | 29                 |
| 9           | (0)                    | (0) | (0)                    | 23                 |
| 10          | (0)                    | (0) | (0)                    | 19                 |
| 11          | (0)                    | (0) | (0)                    | 22                 |

Os valores de + e – estão mostrados na Tabela 1.

A partir dos resultados, foi realizada uma análise de variância em um intervalo de 95% de confiança dos parâmetros e a combinação de seus efeitos. Além disso, foram obtidos gráficos de superfícies de respostas para o mesmo intervalo. Estes resultados estão mostrados na Figura 22.

Figura 22: Gráficos de Pareto para o efeito dos parâmetros em cada resposta avaliada e análise de superfície de resposta no intervalo dos parâmetros.



Onde: A – massa das esponjas; B – pH; C- grau de agitação

A partir da Tabela 6 observou-se que as maiores taxas de remoção ocorreram no nível de combinação +/+/- do planejamento. Este resultado, associado ao gráfico de Pareto (Figura 22(a)), indica que tanto a massa das esponjas (A) como o pH (B) são estatisticamente relevantes para remoção de cor. Além disso, partir do gráfico de superfície (Figura 22(b)) pode-se observar que, para a remoção de cor, os parâmetros pH e massa do compósito são diretamente proporcionais, atingindo o valor de 39%.

Na Figura 22(a) e (c) pode-se observar que os parâmetros A e C, quando combinados, não apresentam relevância significativa no percentual de remoção de cor. Neste caso, a Figura 22(c) mostra que tanto no grau máximo de massa das esponjas como no grau máximo de agitação, o percentual de remoção atingido foi de aproximadamente 20%. Por fim, na Figura 22(a) pode-se observar que os parâmetros

B e C, A e C, quando combinados, e o parâmetro B, não apresentam relevância estatística. Na Figura 22(d) pode-se observar que, quando combinados, o percentual de remoção é de aproximadamente 30%.

Diante deste resultado relativo ao tratamento de dados, as condições finais consideradas ideais para seguir os estudos foram: massa das esponjas foi de 0,036 g e pH 9. Como a rotação não apresentou influência significativa na faixa avaliada (entre 150 e 350 rpm), adotou-se o valor intermediário de 250 rpm. É válido ressaltar que, o azul de metileno é um corante catiônico, ou seja, apresenta carga positiva em solução aquosa. Este fato sugere que o azul de metileno interage melhor com superfícies negativamente carregadas (ZHANG *et al.*, 2019). Isto ocorre devido à maior interação entre a carga do corante e a superfície do catalisador. Em pH acima do pH<sub>pzc</sub> do óxido de grafeno reduzido, em média 3,8, a superfície do rGO se torna negativamente carregada. Isto favorece a atração eletrostática com o azul de metileno. Desta forma, sugere-se que à medida que o pH aumenta, a eficiência de remoção do azul de metileno também pode aumentar (BOUMEDIENE *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).

#### **5.3.4 Efeito do peróxido de hidrogênio na degradação do azul de metileno**

Após o planejamento experimental, foi avaliada a remoção de cor do azul de metileno sob o efeito de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em 3 concentrações diferentes, como um agente sinérgico do processo, e o resultado está mostrado na Figura 23. Segundo Chen *et al.* (2020), o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é testado em processos fotocatalíticos devido à sua capacidade de atuar como um doador de oxigênio reativo, contribuindo para a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS). Estas ROS são altamente oxidativas e eficazes na degradação de corante (CHEN *et al.*, 2020). A Tabela 7 mostra as possíveis reações para formação de espécies reativas de oxigênio (CHEN *et al.*, 2020; NASCIMENTO JÚNIOR, 2023).

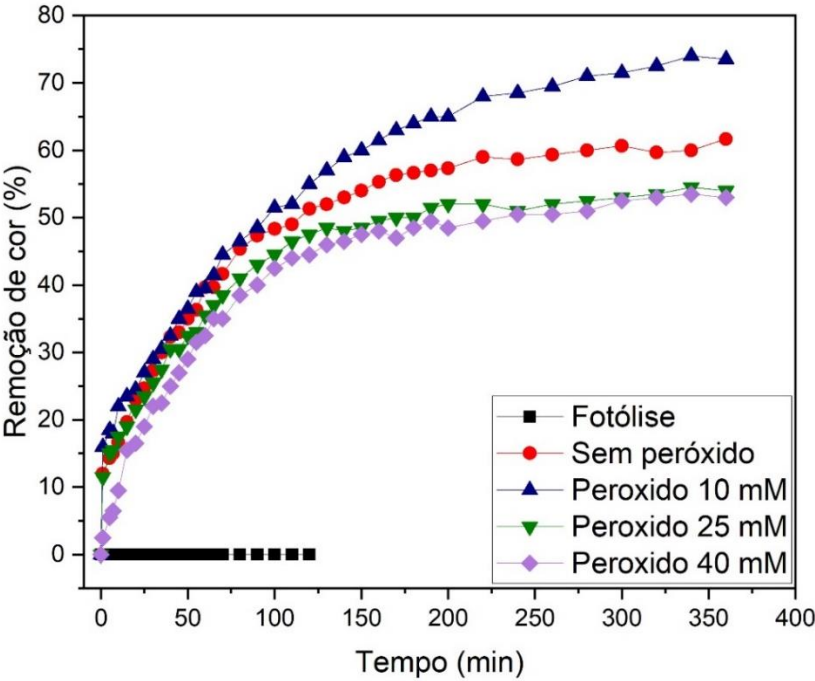
Tabela 7: Principais reações da degradação fotocatalítica empregando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

| Reação                                                         | Etapa                                           |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2 \bullet OH$                   | Foto-excitação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| $H_2O_2 + e^-_{(BC)} \longrightarrow \bullet OH + OH^-$        | Redução do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>        |
| $H_2O_2 + h^+_{(BV)} \longrightarrow \bullet OH + \bullet OH$  | Oxidação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>       |
| $H_2O_2 + \bullet O_2 \longrightarrow \bullet OH + OH^- + O_2$ | Transferência de radical                        |
| $H_2O_2 + \bullet OH \longrightarrow HO_2\bullet + H_2O$       | Transferência de radical                        |

hν é fóton; BC é banda de condução; BV é banda de valência; RH é molécula orgânica genérica;

Fonte: Adaptado de (Chen *et al.*, 2020; Nascimento, 2023).

Figura 23: Cinética de remoção de cor, em radiação UVA, para a esponja PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> utilizando o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

O percentual de remoção de cor aumentou de 15% quando comparado a eficiência de remoção para o sistema sem o peróxido e o sistema com peróxido 10 mM. Neste caso, sugere-se que o peróxido de hidrogênio atua melhorando o processo através da geração de radicais hidroxila, aumentando a eficiência do processo. Isto ocorre devido as espécies reativas de oxigênio, que são geradas sob irradiação e são responsáveis por aumentar a quantidade de reações fotocatalíticas no sistema. Essas espécies capturam o elétron fotogerado e ajudam a inibir o processo de recombinação par e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> (ZHANG *et al.*, 2019).

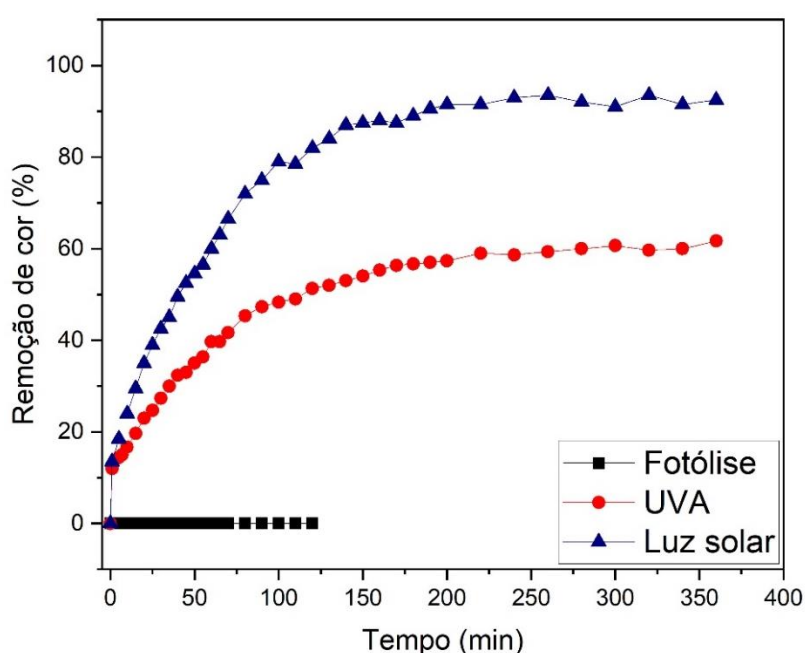


Ainda na Figura 23, pode-se observar que para as concentrações de 25 mM e 40 mM a eficiência de remoção foi reduzida em 5 pontos percentuais, quando comparada com o sistema sem peróxido e cerca de 20 pontos percentuais quando comparada com o sistema com peróxido a 10 mM. Essa redução pode ter ocorrido devido ao excesso de  $H_2O_2$ , que neste caso, pode reagir com radicais hidroxilas (essenciais para a degradação do corante) e gerar radicais peroxila ( $HO_2\bullet$ ) (KOUTAHZADEH; ESFAHANI; ARCE, 2016). Os radicais peroxilas têm menor potencial oxidativo para promover as reações de fotocatalise. Além disso, nestas reações de entre  $H_2O_2$  e os radicais hidroxilas, também podem ser gerados outros subprodutos como a água, que não contribuem com o processo de fotocatalise (KOUTAHZADEH; ESFAHANI; ARCE, 2016; DOVROU *et al.*, 2023).

### 5.3.5 Acompanhamento temporal da fotodegradação do azul de metileno na luz solar

A cinética de remoção do corante de azul de metileno foi avaliada nas condições selecionadas no planejamento experimental. A partir disto, foi realizado um teste inicial, utilizando as mesmas condições do planejamento experimental, porém sob luz solar. A Figura 24 mostra a eficiência das esponjas na degradação do azul de metileno sob luz UVA e luz solar.

Figura 24: Curva de remoção de cor em radiação UVA e luz solar para a esponja PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub>.



Fonte: (A AUTORA, 2024)

A remoção de cor aumentou cerca de 35 pontos percentuais, quando comparada à radiação UVA, quando expostas à luz solar natural, passando de 55% para 90%, em média. Sugere-se que isto ocorreu devido à baixa intensidade da lâmpada UVA, que de acordo com as especificações, teria potência de 15 W. Esse valor de intensidade é limitado, se comparado à intensidade da luz solar natural (média de  $31,5 \text{ W/m}^2$  no dia do experimento) que possibilita a excitação mais rápida e eficaz dos elétrons no fotocatalisador em uma faixa mais ampla (BARAGAU *et al.*, 2023). Além disso, a intensidade da lâmpada UVA não foi detectada pelo luxímetro utilizado na medição. Sugere-se que ou luxímetro tem uma faixa de sensibilidade maior do que intensidade da lâmpada UVA, ou de fato a lâmpada não estava emitindo a intensidade que deveria, de acordo com a potência especificada.

A partir destas informações, foi levantada a hipótese de que o percentual de remoção, após 360 min, atingiu apenas 60% (Figura 24) devido menor amplitude do espectro e da baixa intensidade da lâmpada UVA utilizada. A luz solar natural possui um espectro mais amplo e maior intensidade, o que favorece a fotocatalise. De acordo com Wang e Yu (2023), a luz solar abrange uma faixa de comprimento de onda que inclui o ultravioleta, visível e infravermelho próximo, o que permite a ativação de uma variedade de fotocatalisadores (WANG; YU, 2023). A luz UVA, por sua vez, possui um espectro mais estreito, entre 315 nm e 400 nm, restringindo a sua eficiência, pois ela será mais efetiva para fotocatalisadores com *band-gap* com específico nesta faixa.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram sintetizados compósitos de PVA/TiO<sub>2</sub>/GO ou rGO, em diferentes concentrações, a fim de avaliar a influência das cargas na estrutura do polímero e o potencial dos compósitos para aplicações em blindagem contra interferência eletromagnética (EMI SE) e como fotocatalisador para degradação do azul de metileno.

A partir das caracterizações estruturais dos filmes compósitos conclui-se que apenas os filmes com GO apresentaram mudanças nos espectros de FTIR. No DRX os filmes contendo rGO e TiO<sub>2</sub> a cristalinidade apresentou um aumento de 27 pontos percentuais. A partir do TGA observou-se que o filme compósito com melhor grau de dispersão do rGO apresentou um aumento de cerca de 9°C nas temperaturas de início de degradação e de decomposição, respectivamente, em relação ao PVA puro.

O teste de EMI SE mostrou que o filme compósito com PVA/4%rGO/1%TiO<sub>2</sub> apresentou uma eficiência de 55,8 db/mm em frequência de 9,9 GHz. Este valor apresenta competitividade com outros materiais já desenvolvidos e que utilizam a mesma técnica de síntese. Este fato sugere que o material é promissor para aplicações contra blindagem eletromagnética.

Na degradação de azul de metileno, o material se mostrou promissor, principalmente a esponja 4%rGO/1%TiO<sub>2</sub>/PVA que atingiu um percentual de remoção de 75% em luz UVA com auxílio de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10mM) e cerca de 95% sob luz solar natural, sem auxílio de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Estes resultados sugerem que as esponjas, são promissoras para aplicações em fotocatalise.

Como perspectivas pretende-se dar continuidade ao estudo aprofundado tanto para os filmes compósitos na parte de EMI SE, como para as esponjas na fotocatalise. Dentre os pontos a serem explorados pode-se citar:

- Aprimorar o processo de síntese dos filmes, a fim de melhorar a respostas das caracterizações e aplicações na parte elétrica.
- Estudar o efeito do TiO<sub>2</sub>, do GO e rGO quanto à impedância e condutividade em faixa de frequência menor;
- Estudar a resposta de EMI SE em todos os percentuais de GO, rGO e TiO<sub>2</sub> dos filmes sintetizados;
- Sintetizar esponjas com outros percentuais de rGO e TiO<sub>2</sub> e avaliar a mais eficiente.

- Realizar análises de caracterizações complementares para as esponjas PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>, como porosimetria, para avaliar o tamanho dos poros; o teor de carbono orgânico (TOC), para avaliar se as esponjas também causam a redução de matéria orgânica na solução de corante; adsorção/dessorção para entender o processo de fotocatalise completo; testar a capacidade de reutilização das esponjas, a fim de saber quantas vezes o material pode ser utilizado sem perder sua eficiência de forma significativa; avaliar o ponto de carga zero (PCZ) para entender qual o pH mais favorável para as esponjas atuarem como fotocatalisador eficiente frente ao corante escolhido.
- Realizar estudo cinético e de equilíbrio através de isotermas de adsorção para esponjas de PVA/rGO/TiO<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS

- ABIPET, Associação Brasileira da Indústria Têxtil do PET. **Benefícios da reciclagem**. São Paulo, 2022. Disponível em: [abipet.org.br/beneficios-da-reciclagem/](http://abipet.org.br/beneficios-da-reciclagem/). Acesso em: 17 set. 2022.
- ADAMI, R.; LAMBERTI, P.; CASA, M.; D'AVANZO, N.; PONTICORVO, E.; CIRILLO, C.; SARNO, M.; BYCHANOK, D.; KUZHIR, P.; YU, C.; XIA, H.; CIAMBELLI, P. Synthesis and electrical percolation of highly amorphous polyvinyl alcohol/reduced graphene oxide nanocomposite. **Materials**, vol. 16, p. 4060, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/ma16114060>.
- AHAMAD, T.; AHMED, A. S. Influence of graphene oxide on the dielectric properties of biogenically synthesized ZnO nanoparticles. **Hybrid Advances**, vol. 3, p. 100059, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100059>.
- AHMAD, J.; DESHMUKH, K.; HÄGG, M. B. Influence of TiO<sub>2</sub> on the chemical, mechanical, and gas separation properties of polyvinyl alcohol-titanium (PVA-TiO<sub>2</sub>) nanocomposite membranes. **International Journal of Polymer**, vol. 18, p. 287–296, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2013.767080>.
- AKRAM, S.; ASHRAF, M.; JAVID, A.; ABID, H. A.; AHMAD, S.; NAWAB, Y.; RASHEED, A.; XUE, Z.; NOSHEEN, A. Recent advances in electromagnetic interference (EMI) shielding textiles: A comprehensive review. **Synthetic Metals**, vol. 294, p. 117305, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2023.117305>.
- AL-TOHAMY, R.; ALI, S. S.; LI, F.; OKASHA, K. M.; MAHMOUD, Y. A.-G.; ELSAMAHY, T.; JIAO, H.; FU, Y.; SUN, J. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, vol. 231, p. 113160, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.
- ALBANO, Carolina Simão. **Efeitos biológicos da funcionalização de superfícies de TiO<sub>2</sub> com alendronato de sódio e albumina (BSA)**. 2020. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2020.

ALFANNAKH, H. Impedance spectroscopy, AC conductivity, and conduction mechanism of iron(II) chloride/polyvinyl alcohol/polyvinylpyrrolidone polymer blend. **Advances in Materials Science and Engineering**, vol. 2022, p. 1-16, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1155/2022/7534935>.

ALGETHAMI, N. Structural, optical, electrical, and DFT studies of chitosan/polyvinyl alcohol composite doped with mixed nanoparticles (GO/TiO<sub>2</sub>) for flexible energy-storage devices. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 33, p. 25518–25531, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09252-z>.

ALQUERA, Ciencia SL. **Álcool de polivinil-PVA-Usos e propriedades**. Cádiz, 2022. Disponível em: <https://www.alquera.com/pt/alcohol-polivinilico/usos-alcohol-polivinilico/#:~:text=O PVA é também utilizado em produtos de higiene feminina,para lentes de contacto rígidas. Acesso em: 26 jul.2022>.

ALSALMAH, H. A.; ALMEHMADI, S. J.; FAREA, M. O.; ALSULAMI, Q. A.; ALBALAWI, H.; RAJEH, A. Hybrid GO/TiO<sub>2</sub> nanoparticles reinforced NaAlg/PVA blend: Nanocomposites for high-performance energy storage devices. **Polymers Advances Technologies**, vol. 34, p. 2831–2840, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/pat.6105>.

AOYAMA, S.; ISMAIL, I.; PARK, Y. T.; MACOSKO, C. W.; OUGIZAWA, T. PET/graphene compatibilization for different aspect ratio graphenes via trimellitic anhydride functionalization. **ACS Omega**, vol. 5, p. 3228–3239, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03288>.

APARICIO, G. M.; VARGAS, R. A.; BUENO, P. R. Protonic conductivity and thermal properties of cross-linked PVA/TiO<sub>2</sub> nanocomposite polymer membranes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 522, p. 119520, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119520>.

ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(álcool vinílico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 11, p. 174–181, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282001000400007>.

ARAÚJO, Tamiris Rodrigues da Silva. **Influência do teor de argila nas propriedades**

**térmicas, mecânicas e morfológicas de filmes de poli (álcool vinílico) (PVOH) com nanocristais de celulose (CNC).** 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

ASLAM, M.; KALYAR, M. A.; RAZA, Z. A. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, vol. 58, p. 2119–2132, 2018. DOI <https://doi.org/10.1002/pen.24855>.

AWAD, S. A.; KHALAF, E. M. Improvement of the chemical, thermal, mechanical and morphological properties of polyethylene terephthalate–graphene particle composites. **Bulletin of Materials Science**, vol. 41, p. 1–6, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1587-1>.

AYUB, S.; GUAN, B. H.; AHMAD, F.; OLUWATOBI, Y. A.; NISA, Z. U.; JAVED, M. F.; MOSAVI, A. Graphene and iron reinforced polymer composite electromagnetic shielding applications: A review. **Polymer**, vol. 13, p. 2580, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13152580>.

BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L. Efeitos da história térmica nas propriedades do polímero PET: um experimento para o ensino de análise térmica. **Química Nova na Escola**, vol. 34, p. 1825–1829, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011001000016>.

BAO, C.; GUO, Y.; SONG, L.; HU, Y. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: A comparative investigation of property and mechanism. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 21, p. 13942–13950, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1jm11662b>.

BARAGAU, I.-A.; BUCKERIDGE, J.; NGUYEN, K. G.; HEIL, T.; MUHAMMAD, T. S.; THOMSON, S. A. J.; RENNIE, A.; MORGAN, D. J.; POWER, N. P.; NICOLAE, A. S.; TITIRICI, M.-M.; DUNN, T.; KELLICI, S. Outstanding visible light photocatalysis using nano-TiO<sub>2</sub> hybrids with nitrogen-doped carbon quantum dots and/or reduced graphene oxide. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 11, p. 9791–9806, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ta09586f>.

BARBOSA, Anderson de Paula. **Características estruturais propriedades de**

**compósitos polimericos reforçados com fibras de buriti.** 2011. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2011.

BARKOULA, N.-Ma.; ALCOCK, B.; CABRERA, N.; PEIJS, T. Flame-retardancy properties of intumescent ammonium poly(phosphate) and mineral filler magnesium hydroxide in combination with graphene. **Polymers and Polymer Composites**, vol. 16, p. 101–113, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1177/096739110801600203>.

BERNI NETO, Elias Antônio. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

BHATTACHARYYA, K.; MAJEED, J.; DEY, K. K.; AYYUB, P.; TYAGI, A. K.; BHARADWAJ, S. R. Effect of Mo-incorporation in the TiO<sub>2</sub> lattice: A mechanistic basis for photocatalytic dye degradation. **Journal Physical Chemistry C**, vol. 118, p. 15946–15962, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp5054666>.

BI, S.; ZHANG, L.; LI, C. Multifunctional films with a highly oriented “nano-brick wall” structure by regulating modified TiO<sub>2</sub>@graphene oxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. **Nanoscale**, vol. 11, p. 7424–7432, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8nr10435b>.

BIAN, Q.; TIAN, H.; WANG, Y.; LIU, Q.; GE, X.; RAJULU, A. V.; XIANG, A. Effect of graphene oxide on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) composite films. **Polymer Science Series A**, vol. 57, p. 836–844, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965545X15060048>.

BIRHAN, D.; TEKIN, D.; KIZILTAS, H. Thermal, photocatalytic, and antibacterial properties of rGO/TiO<sub>2</sub>/PVA and rGO/TiO<sub>2</sub>/PEG composites. **Polymer Bulletin**, vol. 79, p. 2585–2602, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03914-4>.

BOUMEDIENE, M.; Benaïssa, H.; GEORGE, B.; MOLINA, ST.; MERLIN, A. Effects of pH and ionic strength on methylene blue removal from synthetic aqueous solutions by sorption onto organic peel and desorption study. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, vol. 9, p. 1700–1711, 2018. DOI:



<https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.6.190>.

BOZDOGAN, A.; AKSAKAL, B.; YARGI, O.; SAHINTURK, U. Structural and tensile characteristics of reduced graphene oxide/poly (vinyl alcohol) composite films: Influence of ultraviolet irradiation. **Polymer Composites**, vol. 41, p. 3087–3100, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.25600>.

BRODIE, B. Sur le poids atomique du graphite. **Annals Chimie Physic**, vol. 59, p. 466–472, 1860.

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e engenharia de materiais-uma introdução**. 9 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.

CALLISTER, William. D.; RETHWISCH, David. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8 ed. USA: John Wiley and Sons, Inc, 2009.

CÂMARA, Jéssica Nayara. **Síntese de compósitos a partir do álcool polivinílico reforçados com resíduos não-metálicos de placas de circuito impresso**. 2019. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. 2 ed.reimp. São Paulo: Artliber, 2004.

CAO, X.; QI, Y.; NI, G. X-band polarimetric radar QPE for urban hydrology: The increased contribution of high-resolution rainfall capturing. **Journal of Hydrology**, vol. 617, p. 128905, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2022.128905>.

CARVALHO, A. S.; SANTOS, A. R.; CABRAL, D. C. O.; OLIVEIRA, D. M.; ASSIS, L. K. C. S.; FRANÇA, E. L. T.; QUIRINO, F. R. S.; CASTRO-LOPES, S.; DA COSTA, O. M. M. M.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Binder-free ultrathin pellets of nanocomposites based on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel for electromagnetic interference shielding. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 978, p. 173329, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173329>.

CHEN, D.; CHENG, Y.; ZHOU, N.; CHEN, P.; WANG, Y.; LI, K.; HUO, S.; CHENG, P.; PENG, P.; ZHANG, R.; WANG, L.; LIU, H.; LIU, Y.; RUAN, R. Photocatalytic

degradation of organic pollutants using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts : A review. **Journal of Cleaner Production**, vol. 268, p. 121725, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121725>.

CHOI, J. R.; HAN, J.; YU, W. R.; LEE, H. J.; CHO, S.; JUNG, B. M.; LEE, S. B. Facile fabrication of ultrathin graphene/cellulose composites with efficient electromagnetic interference shielding by spray deposition. **Materials Letters**, vol. 341, p. 134264, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134264>.

CHUNG, D. D. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. **Carbon**, vol. 39, p. 279–285, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00184-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00184-6).

CHUNG, D. D. L. Materials for electromagnetic interference shielding. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 255, p. 123587, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123587>.

COLACE, L.; ASSANTO, G.; DE LACOVO, A. Light-emitting diodes for energy harvesting. **Electronics**, vol. 13, p. 1587, 2024. DOI: <https://doi.org/10.3390/electronics13081587>.

DENG, F.; GUAN, Y.; SHI, Z.; WANG, F.; CHE, X.; LIU, Y.; WANG, Y. The effect of dopamine modified titanium dioxide nanoparticles on the performance of poly (vinyl alcohol)/titanium dioxide composites. **Composites Science and Technology**, vol. 150, p. 120–127, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.07.009>.

DESTIARTI, L.; RIYANTO, R.; ROTO, R.; MUDASIR, M. Facile synthesis of reduced graphene oxide using caesalpinia sappan L. extract as green reducing agent. **Next Materials**, vol. 2, p. 100134, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2024.100134>.

DOGAN, H. Y.; ALTIN, Y.; BEDELOĞLU, A. Ç. Fabrication and properties of graphene oxide and reduced graphene oxide reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite films for packaging applications. **Polymers and Polymer Composites**, vol. 30, p. 1–11, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1177/09673911221113328>.

DOVROU, E.; LELIEVELD, S.; MISHRA, A.; PÖSCHL, U.; BERKEMEIER, T. Influence of ambient and endogenous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on reactive oxygen species concentrations and OH radical production in the respiratory tract. **Environmental Science: Atmospheres**, vol. 3, p. 1066–1074, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2EA00179A>.

DUARTE, Izarelle da Silva. **Uso de extensor de cadeia visando a modificação da estrutura molecular do PET**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

EDGE, M.; WILES, R.; ALLEN, N. Characterization of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters-I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, vol. 53, p. 141–151, 1996. DOI: [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00081-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00081-X).

ELSHAHAWY, M. F.; MAHMOUD, G. A.; RAAFAT, A. I.; ALI, A. E. H.; SOLIMAN, E. said A. Fabrication of TiO<sub>2</sub> reduced graphene oxide based nanocomposites for effective of photocatalytic decolorization of dye effluent. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, vol. 30, p. 2720–2735, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01463-3>.

EME JR, Materiais e metalurgia. **Compósitos poliméricos: aplicações na indústria**. Porto Alegre, 2023. Disponível em: <https://emejr.com.br/composito-polimerico/#:~:text=Exemplos de aplicações,são critérios essenciais e determinantes>. Acesso em: 22 mai. 2023.

FANG, R.; LIANG, Y.; GE, X.; DU, M.; LI, S.; LI, T.; LI, Z. Preparation and photocatalytic degradation activity of TiO<sub>2</sub>/rGO/polymer composites. **Colloid and Polymer Science**, vol. 293, p. 1151–1157, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3507-x>.

FANG, Y.; HU, R.; LIU, B.; ZHANG, Y.; ZHU, K.; YE, K.; CHENG, K.; WANG, G.; CAO, D.; YAN, J. MXene-derived TiO<sub>2</sub>/reduced graphene oxide composite with an enhanced capacitive capacity for Li-ion and K-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 7, p. 5363–5372, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ta12069b>.

FARHAN, Alexandre. **PET polietileno tereftalato: Síntese e aplicações –**

**transformação de plástico (resina PET).** São Paulo, 2016. Disponível em: <https://www.plastico.com.br/pet-sintese-e-aplicacoes-transformacao/>. Acesso em: 06 jun.2022.

FIGUEIREDO, K. C. S.; ALVES, T. L. M.; BORGES, C. P. Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 111, p. 3074–3080, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/app>.

FRANCATTO, Patrícia. **Reatividade das nanopartículas de dióxido de titânio com a superfície modificada por grupos peróxido.** 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2016.

GALPAYA, D.; WANG, M.; LIU, M.; MOTTA, N.; WACLAWIK, E.; YAN, C. Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites. **Graphene**, vol. 01, p. 30–49, 2012. DOI: <https://doi.org/10.4236/graphene.2012.12005>.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, vol. 6, p. 183–191, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.

GEPAC. **Cálculo de Band-gap com Python.** Santa Catarina, 2019. Disponível em: <https://gepac.github.io/2019-06-07-projeto-bandGap/>. Acesso em: 12 nov. 2023.

GHOSH, T. N.; BHUNIA, A. K.; PRADHAN, S. S.; SARKAR, S. K. Electric modulus approach to the analysis of electric relaxation and magnetodielectric effect in reduced graphene oxide–poly(vinyl alcohol) nanocomposite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 31, p. 15919–15930, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04153-5>.

GOUMRI, M.; POILÂNE, C.; RUTERANA, P.; DOUDOU, B. Ben; WÉRY, J.; BAKOUR, A.; BAITOUL, M. Synthesis and characterization of nanocomposites films with graphene oxide and reduced graphene oxide nanosheets. **Chinese Journal of Physics**, vol. 55, p. 412–422, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2016.12.012>.

GRAPHENE-INFO. **Graphene applications: what is graphene used for ?**. Kfar Saba, 2022. Disponível em: <https://www.graphene-info.com/graphene->

applications#:~:text=Graphene has a lot of,%2C drug delivery%2C and more. Acesso em: 29 ago. 2022.

HAN, K.; YU, M. Study of the preparation and properties of UV-blocking fabrics of a PET/TiO<sub>2</sub> nanocomposite prepared by in situ polycondensation. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 100, p. 1588–1593, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.23312>.

HAN, Z.; JIN, J.; WANG, Y.; ZHANG, Z.; GU, J.; OU, M.; XU, X. Encapsulating TiO<sub>2</sub> into polyvinyl alcohol coated polyacrylonitrile composite beads for the effective removal of methylene blue. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 30, p. 211–223, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180170>.

HDIDAR, M.; CHOUIKHI, S.; FATTOUM, A.; AROUS, M.; KALLEL, A. Influence of TiO<sub>2</sub> rutile doping on the thermal and dielectric properties of nanocomposite films based PVA. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 750, p. 375–383, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.272>.

HE, H.; KLINOWSKI, J.; FORSTER, M.; LERF, A. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, vol. 287, p. 53–56, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00144-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00144-4).

HEIDER, Mathias. **Contexto histórico e potencialidades do titânio no Brasil**. São Paulo, 2021. Disponível em: [https://www.inthemine.com.br/site/contexto-historico-e-potencialidades-do-titanio-no-brasil/#:~:text=A empresa Tibras \(associação entre,de titânio por ano chegando%2C](https://www.inthemine.com.br/site/contexto-historico-e-potencialidades-do-titanio-no-brasil/#:~:text=A empresa Tibras (associação entre,de titânio por ano chegando%2C). Acesso em: 19 set. 2022.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 80, p. 1339, 1958. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.

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**, vol. 366, p. 135–140, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.05.038>.

JANG, J. H.; HAN, J. I. Cylindrical relative humidity sensor based on poly-vinyl alcohol (PVA) for wearable computing devices with enhanced sensitivity. **Sensors and Actuators A: Physical**, vol. 261, p. 268–273, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.05.011>.

JEBLI, M.; RAYSSI, C.; DHAHRI, J.; BEN HENDA, M.; BELMABROUK, H.; BAJAHZAR, A. Structural and morphological studies, and temperature/frequency dependence of electrical conductivity of  $\text{Ba}_{0.97}\text{La}_{0.02}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_{4x/5}\text{O}_3$  perovskite ceramics. **RSC Advances**, vol. 11, p. 23664–23678, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1ra01763b>.

JI, H.; REN, Y.; FENG, D.; ZHANG, Z.; YAN, Z.; XU, D.; YANG, R.; GUO, X.; ZHAO, B.  $\text{TiO}_2/\text{rGO}$  aerogels toward ultra-wide electromagnetic wave absorption properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 33, p. 24381–24395, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09156-y>.

JIANGUO, Z. The modification effect of gamma-ray grafting of  $\text{TiO}_2$  on PET film. **Journal of Experimental Nanoscience**, vol. 10, p. 1116–1125, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/17458080.2014.976775>.

JIAO, X.; QIU, Y.; ZHANG, L.; ZHANG, X. Comparison of the characteristic properties of reduced graphene oxides synthesized from natural graphites with different graphitization degrees. **RSC Advances**, vol. 7, n. 82, p. 52337–52344, 2017. <https://doi.org/10.1039/c7ra10809e>.

JIN, Y.; ZHENG, Y.; PODKOLZIN, S. G.; LEE, W. Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups. **Journal Materials Chemistry C**, vol. 8, p. 4885–4894, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9tc07063j>.

JOVANOVIĆ, S.; HUSKIĆ, M.; KEPIĆ, D.; YASIR, M.; HADDADI, K. A review on graphene and graphene composites for application in electromagnetic shielding. **Graphene and 2D Materials**, vol. 8, p. 59–80, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s41127-023-00065-3>.

KALER, V.; PANDEL, U.; DUCHANIYA, R. K. Development of  $\text{TiO}_2/\text{PVA}$  nanocomposites for application in solar cells. **Materials Today: Proceedings**, vol. 5,

p. 6279–6287, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.237>.

KAUSAR, A. Nanocarbon Nanocomposites of Polyaniline and Pyrrole for Electromagnetic Interference Shielding: Design and Effectiveness. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, vol. 61, p. 1988–2000, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1080/25740881.2022.2086816>.

KHAIRY, Y.; ELSAEEDY, H. I.; MOHAMMED, M. I.; ZAHRAN, H. Y.; YAHIA, I. S. Anomalous behaviour of the electrical properties for PVA/TiO<sub>2</sub> nanocomposite polymeric films. **Polymer Bulletin**, vol. 77, p. 6255–6269, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03028-y>.

KHALID, F.; ROY, A. S.; PARVEEN, A.; CASTRO-MU, R. Fabrication of the cross-linked PVA/TiO<sub>2</sub>/C nanocomposite membrane for alkaline direct methanol fuel cells. **Materials Science and Engineering B**, vol. 299, p. 116929, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116929>.

KHAN, M. U.; SHAIDA, M. A. Reduction mechanism of graphene oxide including various parameters affecting the C/O ratio. **Materials Today Communications**, vol. 36, p. 106577, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106577>.

KHATUAA, C.; CHINYAA, I.; SAHAB, D.; DASA, S.; SENA, R.; DHARA, A. Modified clad optical fibre coated with PVA/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for humidity sensing application. **International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems**, vol. 8, p. 1424–1442, 2015. DOI: <https://doi.org/10.21307/ijssis-2017-813>.

KOCIJAN, M.; ĆURKOVIĆ, L.; GONÇALVES, G.; PODLOGAR, M. The Potential of rGO@TiO<sub>2</sub> photocatalyst for the degradation of organic pollutants in water. **Sustainability**, vol. 14, p. 12703, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/su141912703>.

KOUTAHZADEH, N.; ESFAHANI, M. R.; ARCE, P. E. Sequential use of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(PSF/TiO<sub>2</sub>/MWCNT) mixed matrix membranes for dye removal in water purification: Membrane permeation, fouling, rejection, and decolorization. **Environmental Engineering Science**, vol. 33, p. 430–440, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1089/ees.2016.0023>.

KUMARI, S.; DALAL, J.; KUMAR, A.; PAL, R.; CHAHAL, R.; OHLAN, A. Enhanced microwave absorption properties of conducting polymer@graphene composite to counteract electromagnetic radiation pollution: green EMI shielding. **RSC Advances**, vol. 14, p. 662–676, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ra07245b>.

KURT, E.; YILDIZ, Y. Design and implementation of a X Band 9 GHz cavity magnetron for microwave applications. **Measurement**, vol. 202, p. 111923, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111923>.

LAI, D.; CHEN, X.; LIU, X.; WANG, Y. Flexible poly(vinyl alcohol)/reduced graphene oxide coated carbon composites for electromagnetic interference shielding. **ACS Applied Nano Materials**, vol. 1, p. 5854–5864, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01499>.

LEE, H.; RYU, S. H.; KWON, S. J.; CHOI, J. R.; LEE, S. bok; PARK, B. Absorption-dominant mmWave EMI shielding films with ultralow reflection using ferromagnetic resonance frequency tunable M-type ferrites. **Nano-Micro Letters**, vol. 15, p. 76, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01058-w>.

LENZ, J. A. **Processamento de materiais carbonáceos por pulsos intensos de laser em alta pressão**. 2002. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio grande do Sul, 2002.

LI-NA, J. Study on preparation process and properties of polyethylene terephthalate (PET). **Applied Mechanics and Materials**, vol. 312, p. 406–410, 2013. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.312.406>.

LI, L. B. Chain flexibility and connectivity: The uniqueness of polymer crystallization. **Chinese Journal of Polymer Science**, vol. 41, p. 7–13, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10118-022-2804-3>.

LI, G.; ZHAO, J.; WANG, Z.; YU, X.; ZHAO, T.; LIANG, X.; SUN, R.; CAO, L.; ZHU, P. Ultrathin, flexible, conductive silver nanowires@polyvinyl alcohol composite film fabricated via the combination of air plasma treatment and thermal sintering for electromagnetic interference shielding. **Materials Letters**, vol. 325, p. 132814, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132814>.



LI, J.; CUI, J.; YANG, J.; LI, Y.; QIU, H.; YANG, J. Reinforcement of graphene and its derivatives on the anticorrosive properties of waterborne polyurethane coatings. **Composites Science and Technology**, vol. 129, p. 30–37, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.04.017>.

LI, J.; CUI, J.; YANG, J.; MA, Y.; QIU, H.; YANG, J. Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, vol. 99, p. 443–451, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.07.008>.

LI, N.; HUANG, Y.; DU, F.; HE, X.; LIN, X.; GAO, H.; PARK, U. V; PENNSYL, V. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. **Nano Letters**, vol. 6, p. 1141–1145, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0602589>.

LIANG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, L.; WANG, Y.; MA, Y.; CUO, T.; CHEN, Y. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites. **Advanced Functional Materials**, vol. 19, p. 2297–2302, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200801776>.

LIU, W.; WANG, W.; JIA, K.; LI, M.; WANG, D. A flexible and ultrathin graphene film for electromagnetic interference shielding. 2020. **6th Global electromagnetic compatibility conference (GEMCCON)**: IEEE, 2020. p. 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1109/GEMCCON50979.2020.9456678>.

LIU, Z.; NAVIK, R.; TAN, H.; XIANG, Q.; WAHYUDIONO; GOTO, M.; IBARRA, R. M.; ZHAO, Y. Graphene-based materials prepared by supercritical fluid technology and its application in energy storage. **The Journal of Supercritical Fluids**, vol. 188, p. 105672, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105672>.

MA, J.; DAI, J.; DUAN, Y.; ZHANG, J.; QIANG, L.; XUE, J. Fabrication of PANI-TiO<sub>2</sub>/rGO hybrid composites for enhanced photocatalysis of pollutant removal and hydrogen production. **Renewable Energy**, vol. 156, p. 1008–1018, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.04.104>.

MACHADO, Fernando Machado. **Nanotubos de carbono como Nnanoadsorventes**

na remoção de corantes sintéticos de soluções aquosos: um estudo experimental e teórico. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

MACHADO, Weric. Alves. **Caracterização e avaliação da atividade fotocatalítica de catalisadores baseados no TiO<sub>2</sub>, sintetizados mediante hidrólise em uma mistura de solventes**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

MAIA, Arnaldo. **Titânio**. Balanço mineral brasileiro. Paraíba, 2001. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-titanio>. Acesso em: 19. Set. 2022.

MAKKAR, P.; AGARWALA, R. C.; AGARWALA, V. Wear characteristics of mechanically milled TiO<sub>2</sub> nanoparticles incorporated in electroless Ni–P coatings. **Advanced Powder Technology**, vol. 25, p. 1653–1660, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ap.2014.05.018>.

MARASCHIN, Thuany Garcia. **Preparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e dispersão em matriz polimérica biodegradável**. 2016. Dissertação (mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MARINUCCI, Gerson. Material compósito. *In: Materiais compósitos polimericos - fundamentos e tecnologia*. 1 ed. São Paulo: Artiber. 2019.

MARKA, S. K.; SRIKANTH, V. V. S. S.; SINDAM, B.; HAZRA, B. K.; RAJU, K. C. J.; SRINATH, S. Graphene-wrapped MgO/poly(vinyl alcohol) composite sheets: dielectric and electromagnetic interference shielding properties at elevated temperatures. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 11, p. 23714–23730, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05137>

MATERIAIS JUNIOR. **PET: saiba tudo sobre esse material**. São Paulo, 2021. Disponível em: <https://materiaisjr.com.br/pet/>. Acesso em: 06 jun. 2022.

MAXIQUIM. **Cálculo dos índices de reciclagem mecânica de plásticos pós-**

**consumo no Brasil.** São Paulo, 2021. Disponível em: <https://www.picplast.com.br/portal/picplast/arquivos/Indices-Reciclagem-2020-PICPlast-divulgacao-final.pdf>. Acesso em: 20 set. 2023.

MERAZGA, A.; AL-ZAHRANI, J.; AL-BARADI, A.; OMER, B.; BADAWI, A.; AL-OMAIRY, S. Optical band-gap of reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub> composite and performance of associated dye-sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering B**, vol. 259, p. 114581, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114581>.

MIAH, H. M.; KHANDAKER, M. U.; RAHMAN, B. M.; NUR-E-ALAM, M.; ISLAM, M. A. Band gap tuning of perovskite solar cells for enhancing the efficiency and stability: issues and prospects. **Royal Society of Chemistry**, vol. 14, p. 15876–15906, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1039/d4ra01640h>.

MINITHA, C. R.; LALITHA, M.; JEYACHANDRAN, Y. L.; SENTHILKUMAR, L.; RAJENDRA KUMAR, R. T. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes: Co-action of electrostatic and  $\pi - \pi$  interactions. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 194, p. 243–252, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.048>.

MOMEN, M.T.; PIRI, F.; KARIMIAN, R. Photocatalytic degradation of rhodamine B and methylene blue by electrochemically prepared nano titanium dioxide/reduced graphene oxide/poly (methyl methacrylate) nanocomposite. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, vol. 129, p. 1145–1157, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01722-x>.

MONTERO, Ludy Margarita Cáceres. **Obtenção do TiO<sub>2</sub> a partir da cloração de uma ilmenita e caracterização sequencial dos materiais envolvidos.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

MORANDIM-GIANNETTI, A. de A.; RUBIO, S. R.; NOGUEIRA, R. F.; SCHOR, P.; ORTEGA, S.; MAGALH, O.; BERSANETTI, A. Characterization of PVA/glutaraldehyde hydrogels obtained using Central Composite Rotatable Design (CCRD). **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, vol. 106, p. 1558–

1566, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33958>.

MOREIRA, Anabela Mendes. **Materiais compósitos**. Santarém, 2009. Disponível em: [http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932\\_\\_Compositos\\_MC1.pdf](http://www.estt.ipt.pt/download/disciplina/2932__Compositos_MC1.pdf). Acesso em: 22 mai. 2022.

MORIMUNE, S.; NISHINO, T.; GOTO, T. Poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites prepared by a simple eco-process. **Polymer Journal**, vol. 44, p. 1056–1063, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1038/pj.2012.58>.

MOULAY, S. Review: Poly(vinyl alcohol) functionalizations and applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, vol. 54, p. 1289–1319, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1021487>.

MUHAMAD, N. I. F.; FEN, Y. W.; ABDULLAH, J.; KAMARUDIN, M. A.; SHEH OMAR, N. A.; KAMAL EDDIN, F. B.; MD RAMDZAN, N. S.; MOHD DANIYAL, W. M. E. M. Evaluation of structural and optical properties of graphene oxide-polyvinyl alcohol thin film and its potential for pesticide detection using an optical method. **Photonics**, vol. 9, p. 300, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/photonics9050300>.

MUSTAFA, M. N.; SHAFIE, S.; WAHID, M. H.; SULAIMAN, Y. Light scattering effect of polyvinyl-alcohol/titanium dioxide nanofibers in the dye-sensitized solar cell. **Scientific Reports**, vol. 9, p. 14952, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-50292-z>.

NAMBIAR, A. P.; PILLAI, R.; VADIKKEETIL, Y.; SANYAL, M.; SHRIVASTAV, S. Glutaraldehyde-crosslinked poly (vinyl alcohol)/halloysite composite films as adsorbent for methylene blue in water. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 291, p. 126752, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126752>.

NASCIMENTO, Fabiana Campos do. **Estudo do desempenho de membranas poliméricas de PVA reticuladas na retenção de íons de efluentes de aterro sanitário**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2019.

NASCIMENTO JÚNIOR, Wellenilton José do. **Desenvolvimento de adsorventes**

**fotocatalíticos integrado AFCI à base de óxido de grafeno, óxido de ferro e macroalga marrom para o tratamento de contaminantes orgânicos e inorgânicos.** 2023. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2023.

NAWAR, A. M.; MOHAMMED, M. I.; YAHIA, I. S. Facile synthesis and optical characterization of graphene oxide-doped TiO<sub>2</sub>/polyvinyl alcohol nanocomposites: optical limiting applications. **Materials Research Express**, vol. 6, p. 075054, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab180a>.

NINGARAJU, S.; PRAKASH, A. G.; RAVIKUMAR, H. B. Studies on free volume controlles eletrical properties of PVA/NiO and PVA/TiO<sub>2</sub> polymer nanocomposites. **Solid State Ionics**, vol. 320, p. 132–147, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.03.006>.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, vol. 306, p. 666–669, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.

NUZHNYI, D.; SAVINOV, M.; BOVTUN, V.; KEMPA, M.; PETZELT, J.; MAYORAL, B.; MCNALLY, T. Broad-band conductivity and dielectric spectroscopy of composites of multiwalled carbon nanotubes and poly(ethylene terephthalate) around their low percolation threshold. **Nanotechnology**, vol. 24, p. 055707, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/5/055707>.

OLIVEIRA, Gabriel de Lima. **Síntese de TiO<sub>2</sub> com diferentes características físicas e químicas e sua aplicação como foto-catalisador no tratamento de efluentes.** 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

OLIVEIRA, Luciana Santos. **Investigações físico-químicas de materiais carbonáceos aplicados à célula eletroquímica de cavidade.** 2017. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

PARK, G. T.; CHANG, J. H. Comparison of properties of PVA nanocomposites

containing reduced graphene oxide and functionalized graphene. **Polymers**, vol. 11, p. 450, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11030450>.

PEI, S.; CHENG, H. M. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, vol. 50, p. 3210–3228, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.

PEIXOTO, L.; MELO, P. A.; NELE, M.; PINTO, J. C. Produção de partículas esféricas com estrutura casca-núcleo de PVA/PVAc-CO-PMMA para uso em embolização vascular. 2009. **Anais do 10º congresso brasileiro de polímeros**. Foz do Iguaçu. 2009. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2009/PDF/989.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2022.

PEIXOTO, Luciana de Souza. **Produção de partículas esféricas de PVA/PVAc com morfologia casca-núcleo para uso em embolização vascular**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

PEREGRINO, Priscila Pereira. **Tratamento dos primeiros produtos da síntese de óxido de grafeno**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

PEREIRA, A. P. D. S.; SILVA, M. H. P. D.; LIMA, É. P.; PAULA, A. D. S.; TOMMASINI, F. J. Processing and characterization of PET composites reinforced with geopolymer concrete waste. **Materials Research**, vol. 20, p. 411–420, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0734>.

PRINCE, M. E.; TAMILARASI, K.; THIAGAMANI, S. M. K.; HASHEM, M.; FOUAD, H.; ANSARI, A. Z. Effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the dielectric and electromagnetic shielding performance of PVA/POM hybrid nanocomposites. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, vol. 63, p. 1874–1886, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1080/25740881.2024.2363257>.

QIN, X.; DOU, G.; JIANG, G.; ZHANG, S. Characterization of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats cross-linked with glutaraldehyde. **Journal of Industrial Textiles**, vol. 43, p. 34–44, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1177/1528083712446385>.

QING, W.; LI, X.; WU, Y.; SHAO, S.; GUO, H.; YAO, Z.; CHEN, Y.; ZHANG, W.; TANG, C. Y. In situ silica growth for superhydrophilic-underwater superoleophobic silica / PVA nanofibrous membrane for gravity-driven oil-in-water emulsion separation. **Journal of Membrane Science**, vol. 612, p. 118476, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118476>.

RABELLO, Marcelo Silveira. **Estrutura e Propriedades de Polímeros**. 1 ed. Campina Grande: Ed. do Autor, 2021.

RADOIČIĆ, M. b.; ŠAPONJIĆ, Z. v.; MARINOVIĆ-CINCOVIĆ, M. T.; AHRENKIEL, S. p.; BIBIĆ, N. M.; NEDELJKOVIĆ, J. M. The influence of shaped TiO<sub>2</sub> nanofillers on the thermal properties of poly (vinyl alcohol). **Journal of the Serbin Chemical Society**, vol. 77, p. 699–714, 2012. DOI: <https://doi.org/10.2298/JSC110331161R>.

RAO, B. V. B.; YADAV, P.; AEPURU, R.; PANDA, H. S. Single-layer graphene-assembled 3D porous carbon composites with PVA and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nano-fillers: An interface-mediated superior dielectric. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 17, p. 18353–18363, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5cp02476e>.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, vol. 151, p. 10–18, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.026>.

REIS, Ingrid Moreira. **Influência da granulometria do resíduo de mármore e granito em compósitos poliméricos com fibras vegetais e sisal**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal do Pará, Ananindeua, 2019.

REN, G.; HAN, H.; WANG, Y.; LIU, S.; ZHAO, J.; MENG, X. Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. **Nanomaterials**, vol. 11, p. 1804, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11071804>.

ROBATI, D.; RAJABI, M.; MORADI, O.; NAJAFI, F.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Kinetics and thermodynamics of malachite green dye adsorption from aqueous solutions on graphene oxide and reduced graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 214, p. 259–263, 2016. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.073>.

RODRÍGUEZ-UICAB, O.; MAY-PAT, A.; AVILÉS, F.; TORO, P.; YAZDANI-PEDRAM, M. Influence of processing method on the mechanical and electrical properties of MWCNT/PET composites. **Journal of Materials**, vol. 2013, p. 1–10, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/656372>.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M. D. Poli (tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, p. 121–132, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0104-14282009000200009>.

SAHU, G.; TRIPATHY, J.; SAHOO, B. P. Significant enhancement of dielectric properties of graphene oxide filled polyvinyl alcohol nanocomposites: Effect of ionic liquid and temperature. **Polymer Composites**, vol. 41, p. 4411–4430, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.25722>.

SANTANA, Juliana Galvão. **Processamento e caracterização de filmes flexíveis de nanocompósitos de EVOH/GO tratados por radiação ionizante**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

SANTOS, Antônio Cláudio dos. **Estudo da reciclagem do poli (tereftalato de etileno)-PET pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SARAVANAN, A.; THAMARAI, P.; KUMAR, P. S.; RANGASAMY, G. Recent advances in polymer composite, extraction, and their application for wastewater treatment: A review. **Chemosphere**, vol. 308, p. 136368, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136368>.

SCHOELER, Marcilene Neumann. **Síntese de nanowiskers de fibra de mandioca: formação de nanocompósitos com álcool polivinílico**. 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2016.



SEMBA, T.; SAKAI, Y.; SAKANISHI, T.; INABA, A. Greenhouse gas emissions of 100% bio-derived polyethylene terephthalate on its life cycle compared with petroleum-derived polyethylene terephthalate. **Journal of Cleaner Production**, vol. 195, p. 932–938, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.069>.

SHEN, B.; ZHAI, W.; ZHENG, W. Ultrathin flexible graphene film: An excellent thermal conducting material with efficient EMI shielding. **Advanced Functional Materials**, vol. 24, p. 4542–4548, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201400079>.

SHESHMANI, S.; NAYEBI, M. Modification of TiO<sub>2</sub> with graphene oxide and reduced graphene oxide; enhancing photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> for removal of remazol black B. **Polymer composites**, vol. 40, p. 210–216, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.24630>.

SILVA, Ingrid Dantas Vasconcelos da. **Estudo de blendas poliméricas constituída por goma xantana e poli(álcool vinílico) reticuladas com ácido cítrico para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

SILVA, E. A.; LINS, V. F. C.; COTTING, F. Processo de moagem de garrafas PET pós-consumo. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, vol. 5, p. 0033–0036, 2019. DOI: <https://doi.org/10.18540/jcecvl5iss1pp0033-0036>.

SILVA, Ivo Diego de Lima. **Desenvolvimento de filmes ativos antimicrobianos e antioxidantes de pva aditivado com extratos vegetais de plantas do sertão**. 2021. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) -Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2021.

SILVA, K. K. H. D.; HUANG, H. H.; JOSHI, R.; YOSHIMURA, M. Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide. **Carbon**, vol. 166, p. 74–90, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.015>.

SILVA, Marlon Luiz Neves. **Compósitos de poli (álcool vinílico)-pva com hidroxissais lamelares, intercalados com corantes aniônicos azo**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade

Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

SILVA, M. R. F.; ALVES, M. F. R. P.; CUNHA, J. P. G. Q.; COSTA, J. L.; SILVA, C. A.; FERNANDES, M. H. V.; VILARINHO, P. M.; FERREIRA, P. Nanostructured transparent solutions for UV-shielding: Recent developments and future challenges. **Materials Today Physics**, vol. 35, p. 101131, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2023.101131>.

SINFRÔNIO, F. S. M. **Avaliação termoanalítica da reciclagem de polietileno tereftalato e polietileno tereftalato usando materiais micro e mesoporosos**. 2006. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.

SKOVROINSKI, Euzébio. **Aplicação de géis de polifosfatos à construção de dispositivos eletroquímicos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SOARES, Elias Augusto. **Poli(tereftalato de etileno) PET**. São Paulo, 2021. Disponível em: [https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/1681-Poli\(tereftalato-de-etileno\)-\(PET\)](https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/1681-Poli(tereftalato-de-etileno)-(PET)). Acesso em: 11 jul. 2022.

SOARES JUNIOR, Aldo Batista. **Produção do poli(tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SOARES, L. G.; VAZ, M. D.O.; TEIXEIRA, S. R.; ALVES, A. K. Absorbance determination and photocatalytic production of hydrogen using tungsten and TiO<sub>2</sub> oxide nanostructures as catalyst. **Cleaner Engineering and Technology**, vol. 5, p. 100268, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100268>.

SORO, A. B.; SHOKRI, S.; NICOLAU-LAPEÑA, I.; EKHLAS, D.; BURGESS, C. M.; WHYTE, P.; BOLTON, D. J.; BOURKE, P.; TIWARI, B. K. Current challenges in the application of the UV-LED technology for food decontamination. **Trends in Food Science and Technology**, vol. 131, p. 264–276, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.12.003>.

SOUZA, Everson Dos Santos. **Estudo teórico de bicamada de grafeno em**

**superfície Cu (111)**. 2014. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphits ure. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, vol. 32, p. 1481–1487, 1898.

SUN, Q.; XU, Y. Evaluating intrinsic photocatalytic activities of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> for organic degradation in water. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 114, p. 18911–18918, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp104762h>.

SURUDŽIĆ, R.; JANKOVIĆ, A.; MITRIĆ, M.; MATIĆ, I.; JURANIĆ, Z. D.; ŽIVKOVIĆ, L.; MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ, V.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. The effect of graphene loading on mechanical, thermal and biological properties of poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, vol. 34, p. 250–257, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.11.016>.

TAHIR, M.; AMIN, N. S. Applied Catalysis B: Environmental Indium-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction with H<sub>2</sub>O vapors to CH<sub>4</sub>. **Applied Catalysis B, Environmental**, vol. 162, p. 98–109, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.037>.

TAO, C.; ZHANG, H.; HUANG, J.; ZOU, X.; ZHU, H.; WANG, J. Reduction versus cross-linking: how to improve the tensile strength of graphene oxide/polyvinyl alcohol composite film. **Material Research Express**, vol. 4, p. 1–7, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa7f42>.

TAVARES, A. C.; LEPIENSKI, C. M.; UNGARI, M. B.; MATTOSO, N.; CANTÃO, M. P. Análise da influência do grau de cristalinidade nas propriedades nanomecânicas e viscoelásticas do PET. 2000. **Congresso brasileiro de engenharia e ciência dos materiais**. 2000. p. 53701–53713.

THALGASPITIYA, W. R. K.; KANKANAM, T.; HE, J.; DELJOO, B.; MEGUERDICHIAN, A. G.; AINDOW, M.; SUIB, S. L. Microporous and mesoporous materials multifunctional transition metal doped titanium dioxide reduced graphene oxide composites as highly efficient adsorbents and photocatalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 307, p. 110521, 2020. DOI:

<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110521>.

TOVAR, C. D. G.; CASTRO, J. I.; VALENCIA, C. H.; ZAPATA, P. A.; SOLANO, M. A.; LÓPEZ, E. F.; CHAUR, M. N.; ZAPATA, M. E. V.; HERNÁNDEZ, J. H. M. Synthesis of chitosan beads incorporating graphene oxide/titanium dioxide nanoparticles for in vivo studies. **Molecules**, vol. 25, p. 2308, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25102308>.

TUTAR, F.; OZTURK, G. An effective metasurface-based linear and circular polarization converter for C- and X-band applications. **Optical Materials**, vol. 128, p. 112355, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112355>.

USMAN, A.; HUSSAIN, Z.; RIAZ, A.; KHAN, A. N. Enhanced mechanical, thermal and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films. **Carbohydrate Polymers**, vol. 153, p. 592–599, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.08.026>.

VALADARES, Déborah da Silva. **Estudos de síntese e dopagem de TiO<sub>2</sub> nanoparticulado**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2017.

VIEIRA, Thiago Andrade. **Redução eletroquímica do óxido de grafeno utilizando sistemas de análise por injeção em batelada**. 2019. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

WADHWA, H.; KANDHOL, G.; DESHPANDE, U. P.; MAHENDIA, S.; KUMAR, S. Thermal stability and dielectric relaxation behavior of in situ prepared poly(vinyl alcohol) (PVA)-reduced graphene oxide (rGO) composites. **Colloid and Polymer Science**, vol. 298, p. 1319–1333, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00396-020-04718-0>.

WANG, H.; LI, S.; LIU, M.; LI, J.; ZHOU, X. Review on shielding mechanism and structural design of electromagnetic interference shielding composites. **Macromolecular Materials and Engineering**, vol. 306, p. 2100032, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1002/mame.202100032>.

WANG, L.; YU, J. Principles of photocatalysis. **Interface Science and Technology**, vol. 35, 2023. p. 1–52. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18786-5.00002-0>.

WANG, M.; CAI, L.; JIN, Q.; ZHANG, H.; FANG, S.; QU, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, Q. One-pot composite synthesis of three-dimensional graphene oxide/poly(vinyl alcohol)/TiO<sub>2</sub> microspheres for organic dye removal. **Separation and Purification Technology**, vol. 172, p. 217–226, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.015>.

WANG, T.; TURHAN, M.; GUNASEKARAN, S. Selected properties of pH-sensitive, biodegradable chitosan-poly(vinyl alcohol) hydrogel. **Polymer International**, vol. 53, p. 911–918, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.1461>.

WANG, X.-X.; ZHENG, Q.; ZHENG, Y.-J.; CAO, M.-S. Green EMI shielding: Dielectric/magnetic “genes” and design philosophy. **Carbon**, vol. 206, p. 124–141, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.02.012>.

WANG, X.-Y.; LIAO, S.-Y.; WAN, Y.-J.; ZHU, P.-L.; HU, Y.-G.; ZHAO, T.; SUN, R.; WONG, C.-P. Electromagnetic interference shielding materials: recent progress, structure design, and future perspective. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 10, p. 44–72, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1tc04702g>.

WANG, X.-Y.; LIAO, S.-Y.; WAN, Y.-J.; ZHU, P.-L.; HU, P.-L.; ZHAO, T.; SUN, R.; WONG, C.-P. Electromagnetic interference shielding materials: recent progress, structure design, and future perspective. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 10, p. 44–72, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1tc04702g>.

WELLEN, Renate Maria Ramos. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

WOO, Y. C.; KIM, S.-H.; SHON, H. K.; TIJING, L. D. **Introduction: Membrane desalination today, past, and future**. In: *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes: Membrane Desalination systems*. 2019. p. 22.

XIE, X.; ZHOU, Y.; HUANG, K. Advances in microwave-assisted production of reduced

graphene oxide. **Frontiers in Chemistry**, vol. 7, p. 1-11, 2019. DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00355>.

XU, Q.; WANG, C.; WANG, B.; CHEN, Y.; WANG, H. In situ polymerization and characterization of graphite nanoplatelet/poly(ethylene terephthalate) nanocomposites for construction of melt-spun fibers. **Royal Society of Chemistry**, vol. 7, p. 33477–33485, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ra04770c>.

YANG, B.; CHEN, J.; SU, L. F.; MIAO, J. Bin; CHEN, P.; QIAN, J. S.; XIA, R.; SHI, Y. Melt crystallization and thermal properties of graphene platelets (GNPs) modified recycled polyethylene terephthalate (RPET) composites: The filler network analysis. **Polymer Testing**, vol. 77, p. 105869, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.016>.

YANG, M.; XU, Y. Basic principles for observing the photosensitizer role of graphene in the graphene–semiconductor composite photocatalyst from a case study on graphene–ZnO. **the Journal of Physical Chemistry C**, vol. 117, p. 21724–21734, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp408400c>.

YANG, X.; LI, Y.; DU, Q.; WANG, X.; HU, S.; CHEN, L.; WANG, Z.; XIA, Y.; XIA, L. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by polyvinyl alcohol/graphene oxide composites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 16, p. 1775–1782, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.10708>.

YAO, K.; GONG, J.; TIAN, N. N.; LIN, Y. C.; WEN, X.; JIANG, Z. W.; NA, H.; TANG, T. Flammability properties and electromagnetic interference shielding of PVC/graphene composites containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Rsc Advances**, vol. 5, p. 31910–31919, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra01046b>.

YAO, Y.; JIN, S.; WANG, M.; GAO, F.; XU, B.; LV, X.; SHU, Q. Mxene hybrid polyvinyl alcohol flexible composite films for electromagnetic interference shielding. **Applied Surface Science**, vol. 578, p. 152007, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152007>.

YU, L.; XU, W.; LIU, H.; BAO, Y. Titanium dioxide – reduced graphene oxide composites for photocatalytic degradation of dyes in water. **Catalysts**, vol. 12, p. 1–

12, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal12111340>.

YU, W.; ZHANG, X.; GAO, X.; LIU, H.; ZHANG, X. Fabrication of high-strength PET fibers modified with graphene oxide of varying lateral size. **Journal of Materials Science**, vol. 55, p. 8940–8953, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04652-0>.

ZACHARIAH, S. M.; ANTONY, T.; GROHENS, Y.; THOMAS, S. From waste to wealth: A critical review on advanced materials for EMI shielding. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 139, p. 52974, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.52974>.

ZANCHETTA, André. **Materiais compósitos: características, propriedades e aplicações**. São Paulo, 2018. Disponível em: <https://graduacao.iqsc.usp.br/files/Materiais-Compósitos-2.pdf>. Acesso em: 22 mai. 2023.

ZARE, Y.; RHEE, K. Y. Effective DC conductivity of polymer composites containing graphene nanosheets. **Journal of the Minerals, Metals and Materials**, vol. 75, p. 4485–4492, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-023-05758-x>.

ZHANG, H. B.; ZHENG, W. G.; YAN, Q.; YANG, Y.; WANG, J. W.; LU, Z. H.; JI, G. Y.; YU, Z. Z. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. **Polymer**, vol. 51, p. 1191–1196, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.027>.

ZHANG, J.; DING, E.; XU, S.; LI, Z.; FAKHRI, A.; KUMAR, V. Production of metal oxides nanoparticles based on poly-alanine/chitosan/reduced graphene oxide for photocatalysis degradation, anti-pathogenic bacterial and antioxidant studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 164, p. 1584–1591, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.291>.

ZHANG, L.; QI, H.; ZHAO, Y.; ZHONG, L.; ZHANG, Y.; WANG, Y.; XUE, J.; LI, Y. Au nanoparticle modified three-dimensional network PVA/rGO/TiO<sub>2</sub> composite for enhancing visible light photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, vol. 498, p. 143855, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143855>.

ZHANG, Y.; HAN, J.; CHANG, J.; LU, X.; ZHANG, Y.; GONG, C. Multilayer RGOx and PESy films for efficient electromagnetic shielding performance in a wide temperature range. **Synthetic Metals**, vol. 293, p. 117287, 2023. DOI: <https://10.1016/j.synthmet.2023.117287>.

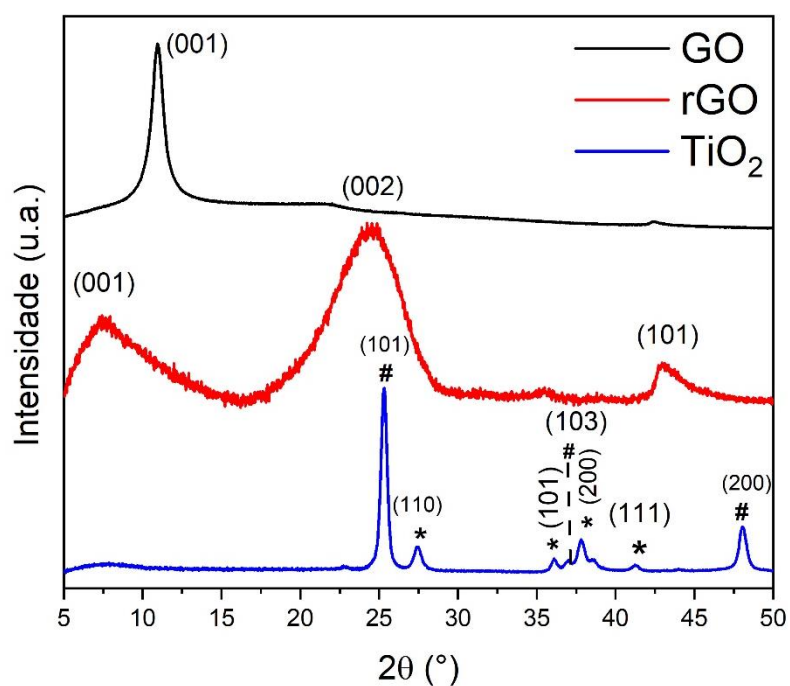
ZHOU, S. Y.; GWEON, G. H.; FEDOROV, A. V.; FIRST, P. N.; DE HEER, W. A.; LEE, D. H.; GUINEA, F.; CASTRO NETO, A. H.; LANZARA, A. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. **Nature Materials**, vol. 6, p. 770–775, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2003>.

ZHOU, T.; CHEN, F.; TANG, C.; BAI, H.; ZHANG, Q.; DENG, H.; FU, Q. The preparation of high performance and conductive poly (vinyl alcohol)/graphene nanocomposite via reducing graphite oxide with sodium hydrosulfite. **Composites Science and Technology**, vol. 71, p. 1266–1270, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.04.016>.



## APÊNDICE A - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ELÉTRICA DOS DERIVADOS DE GRAFENO E DIÓXIDO DE TITÂNIO

Figura A1: Difratoograma de DRX do GO, rGO e  $\text{TiO}_2$ . Picos marcados com “#” e “\*” correspondem as fases anatase e rutilo, respectivamente



Fonte: (A AUTORA, 2023)

Figura A2: Espectro de Infravermelho do GO, rGO.

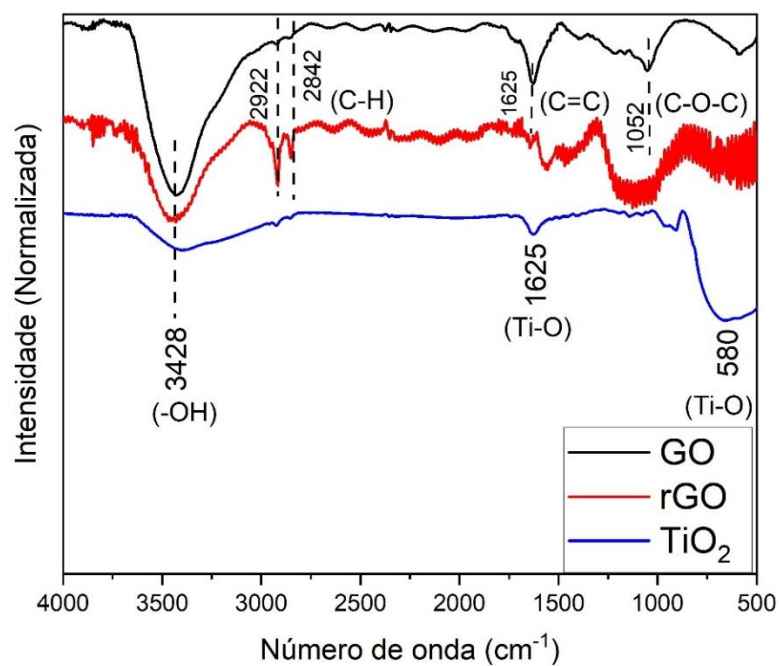
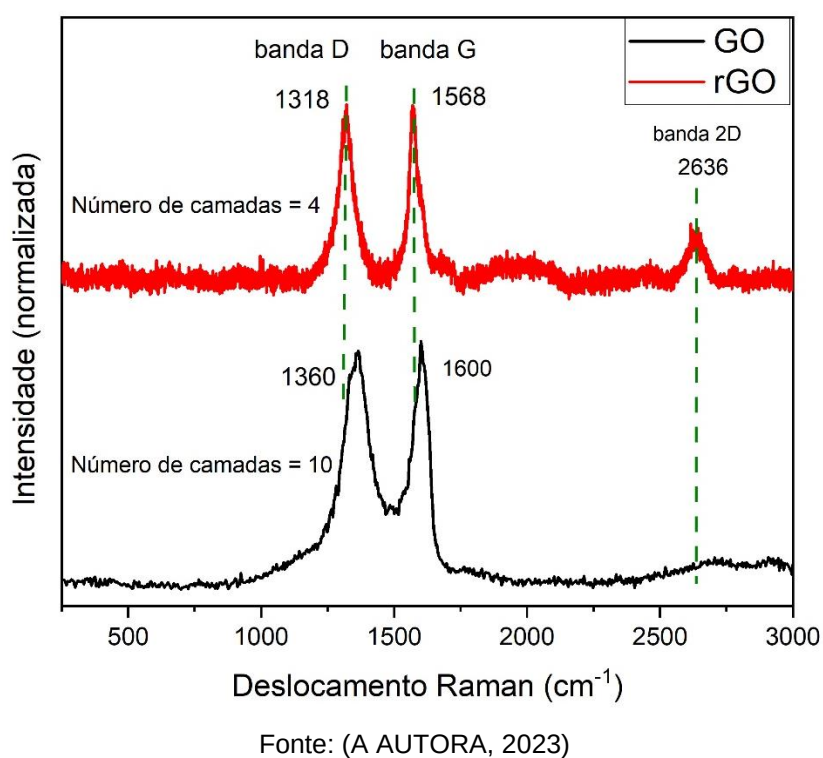
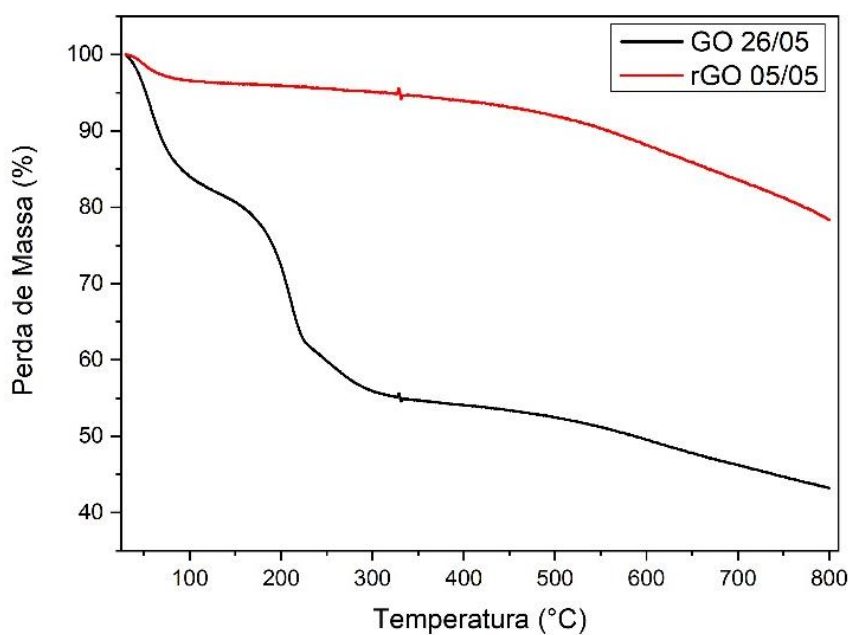
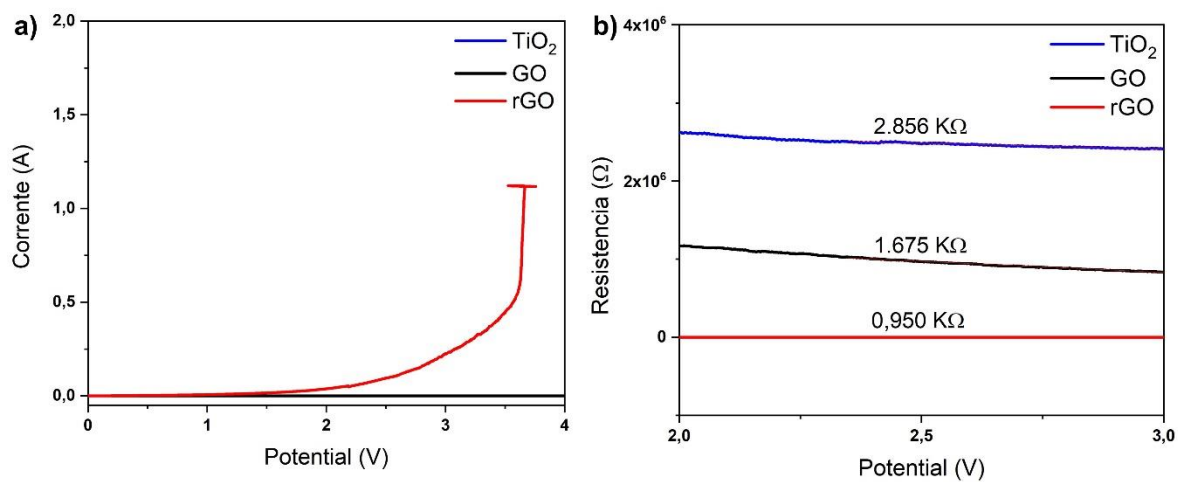
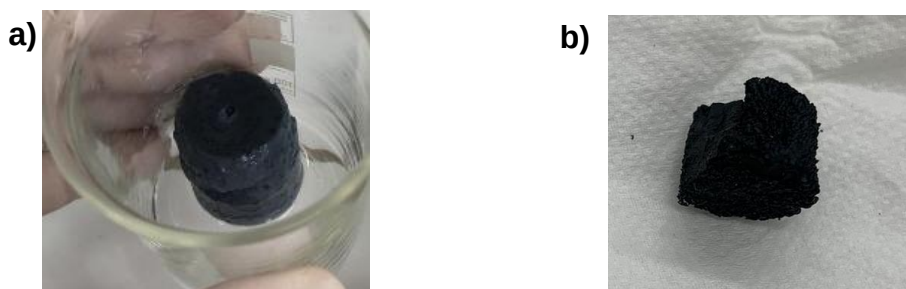
Figura A3: Espectro de Raman do GO, rGO e  $\text{TiO}_2$ .

Figura A4: Curva termogravimétricas do GO, rGO e  $\text{TiO}_2$ .

Fonte: (A AUTORA, 2023)

Figura A5: a) Curva I x V e b) Resistência do GO, rGO e  $\text{TiO}_2$ .

Fonte: (A AUTORA, 2024)

Figura A6: Esponja PVA/4%rGO/1% $\text{TiO}_2$  a) pós síntese hidrotermal e b) após secar em estufa.

Fonte: (A AUTORA, 2024)

## APÊNDICE B – PESQUISA E RESULTADOS DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) (PET).

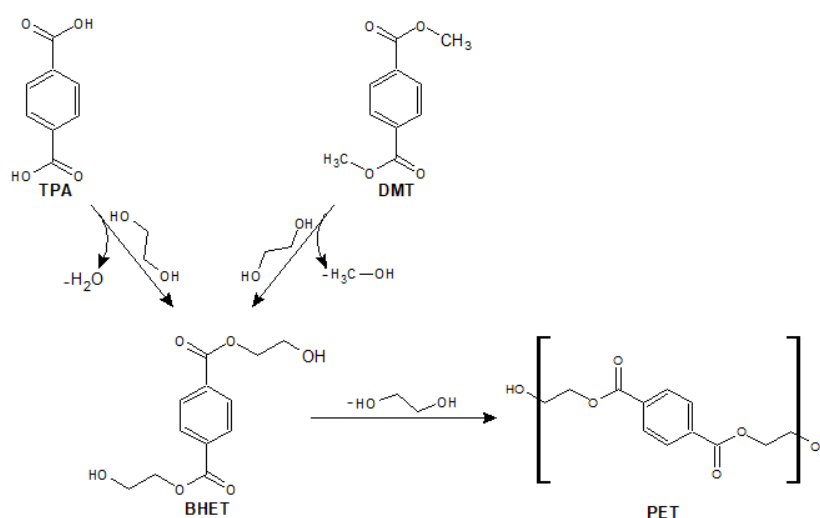
### 1. PET

O PET é um dos poliésteres mais conhecido mundialmente, cuja sigla é PET. Sua existência data de 1941, quando começou a ser utilizado na fabricação de fibras têxteis, substituindo as fibras naturais, devido à escassez de insumos após a segunda guerra mundial (SOFRI, 2005).

O PET tornou-se popular no Brasil na década de 90 quando começou a ser usado para fabricar as garrafas de refrigerantes. Esta aplicação gerou um crescimento significativo na produção desse polímero, chegando a 450 mil toneladas no ano de 2008 e a 514 mil toneladas em 2011 (FARHAN, 2016). Essa produção em grande escala resultou na exploração das propriedades do PET, e consequentemente o polímero passou a ser utilizado na produção não apenas de garrafas para bebidas carbonatadas, mas também de água minerais, cosméticos, óleos, entre outros (FARHAN, 2016; SOFRI).

A obtenção industrial do PET é feita a partir da reação de condensação entre o ácido tereftálico (TPA) e o etileno glicol. O processo pode ocorrer por duas vias, a esterificação ou a transesterificação, ambas ocorrendo em duas etapas, sob aquecimento e na presença de um catalisador, conforme Figura B1 (WELLEN, 2007).

Figura B1: Etapas de reação de polimerização do poli(tereftalato de etileno).



Fonte: Adaptado de (WELLEN, 2007)

Na via de esterificação (reação entre um ácido carboxílico e um álcool), forma-se um éster. A reação pode ser catalisada por um ácido forte (SANTOS, 2008; WELLEN, 2007). A outra via é a partir da transesterificação, reação entre o tereftalato de dimetila (DMT) e o etileno glicol, na presença de catalisadores e aquecimento, seguida da policondensação do bis-2-hidroxietil tereftalato (BHET) e formação do PET (DUARTE, 2013).

Em ambas as vias, o produto formado é BHET, cujo rendimento pode ser aumentado através da remoção do produto secundário (água ou metanol), ou com o aumento do reagente limitante. O produto formado (BHET) será o monômero da polimerização, que passará por uma policondensação, resultando na formação do polímero, o PET (SANTOS, 2008).

O PET é uma resina termoplástica que tem uma cinética de cristalização lenta, o que pode influenciar nas propriedades, por exemplo: viscoelásticas e mecânicas, do produto obtido. Geralmente o PET apresenta boa estabilidade dimensional, capacidade de isolamento elétrico, uma boa resistência térmica, química a solventes e ácidos e baixa permeabilidade a gases, como oxigênio e gás carbônico (LI-NA, 2013; TAVARES *et al.*, 2000). De acordo com SINFRÔNIO 2006, o PET com maior grau de cristalinidade pode apresentar características diferenciadas devido ao seu arranjo molecular, podendo atingir grau de cristalinidade de 90%. Entretanto, as possíveis variações de conformação das macromoléculas resultam em frações desordenadas entre domínios ordenados, ou seja, não há formação de um cristal regular, o que justifica a parte amorfa do PET.

O PET é um dos polímeros mais produzidos industrialmente e pode ser empregado na fabricação de embalagens de diversas áreas, sendo elas: cosmética, farmacêutica e alimentos. A área de alimentos é uma das mais exploradas no Brasil, onde cerca de 90% da produção é utilizada na fabricação de embalagens (FARHAN, 2016; SOARES, 2021). Além dessas áreas, tem-se a área têxtil na produção de roupas, tapetes, carpetes e mantas; a área de engenharia de peças na produção de dispositivos eletrônicos (SEMBA *et al.*, 2018); e a área de indústria de tintas na fabricação de resinas alquídica e resinas insaturadas que são utilizadas na produção de tintas e adesivos, respectivamente (ROMÃO; SPINACÉ; PAOLI, 2009). Porém, todo esse material é produzido em grande escala e após ser utilizado pela sociedade acaba gerando uma grande quantidade de resíduo que demora a se degradar.

O processo de degradação do PET resulta na mudança de estrutura química e redução a massa molar. O processo ocorre a partir da quebra das ligações primárias do polímero e formação de outras ligações (CANEVAROLO JÚNIOR, 2004). Diversos fatores podem contribuir para que haja a degradação do PET, entre eles, altas temperaturas, fatores mecânicos, oxigênio, água, gás carbônico e raios ultravioletas (UV). Esses e outros fatores de degradação podem ocasionar mudança das propriedades físico-química do polímero, uma vez que a estrutura química pode interagir com os agentes degradantes (SANTOS, 2008).

Com a crescente demanda de resíduo, percebeu-se a necessidade de se reciclar o PET pós-consumo, o que acabou criando um novo setor industrial (ABIPET, 2022). Neste setor, desenvolvem-se aplicações para os materiais proveniente da reciclagem de embalagens de PET já consumidas. Esse aproveitamento gera benefícios sociais, econômicos e ambientais. Dentre os produtos que podem ser feitos a partir do PET reciclado estão: novas embalagens, chapas, bobinas, resinas insaturadas e alquílicas, materiais têxteis, fita de arquear, plásticos de engenharia, tubos e conexões (SEMBA *et al.*, 2018).

Em 2021 estudos apontaram um crescimento no índice de plástico reciclado pós consumo. Dentre os resíduos plásticos cerca de 68,5% é originado de artigos únicos (embalagens e descartáveis), 26,3% é de origem industrial e 5,2% é classificado como outros (fios, cabos, cordas, peças técnicas). Em 2020 foram recicladas cerca de 1,4 milhão de toneladas de resíduo plástico, dos quais 68,5% correspondem a utensílios de uso único. Dentre os materiais de uso único, cerca de 62,3% foram usados em embalagens. Além disso, dentre as 884 mil toneladas de resinas pós consumo (RPC) recicladas, cerca de 41% da composição dessas resinas era composta por PET (MAXIQUIM, 2021).

## **2. SÍNTESE DO COMPÓSITO DE PET/TiO<sub>2</sub>/RGO**

Poli(tereftalato de etileno) (PET) na forma de *pellets* foi fornecido pelo LITPEG, que obteve o material doado pela empresa Petroquímica SUAPE de Pernambuco. Todos os filmes de PET foram feitos na mini extrusora no laboratório do INTM. Todos os reagentes foram secos em estufa a 80 °C durante 24 horas, antes de serem utilizados. Pesou-se 4 gramas de PET, 0,04 g de TiO<sub>2</sub> e 0,04g de rGO, misturou-se os pós com uma espátula, em seguida foi adicionando-se essa mistura aos poucos na extrusora. Os parâmetros usados foram: temperatura de 250 °C, rotação de 80 rpm,

tempo na extrusora de 1 minuto. Após o tempo de residência na extrusora, retirou-se o material em forma de fita.

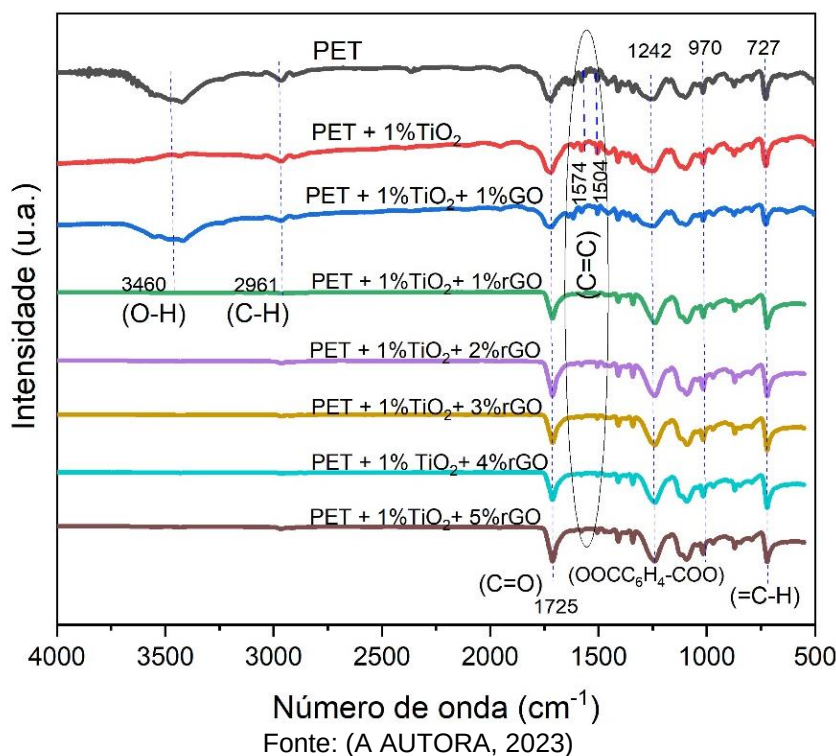
Esse procedimento foi para o compósito de 1%TiO<sub>2</sub>/1%rGO. Para as demais proporções, por exemplo: 4%, a massa das cargas TiO<sub>2</sub> e de rGO são feitas a partir da massa do PET.

A fita retirada foi cortada em vários pedaços, pesou-se 2,5 g dessa fita e em seguida colocou-se o material na mini injetora com os seguintes parâmetros: pressão pré e pós injeção de 800 bar, tempo de pré e pós injeção: 10 segundos, temperatura do cilindro de 280 °C, temperatura do molde de 160 °C. O molde para obtenção das amostras era em formato circular, onde as amostras ficam com espessura média de 0,75 milímetros e diâmetro de 35 milímetros.

### **3. CARACTERIZAÇÕES**

#### **3.1 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)**

O espectro de infravermelho apresentado na Figura B2 mostra as principais bandas presentes no PET e nos compósitos. Foram observadas as bandas em 3460 cm<sup>-1</sup> e 2961 cm<sup>-1</sup> referentes terminais hidroxílicos (O-H) e (C-H), respectivamente (BARKOULA *et al.*, 2008; DUARTE, 2013). Essas bandas também apareceram no compósito de GO, porém, não foram observados nos compósitos de rGO, o que pode indicar a redução desses terminais hidroxílicos e das ligações de C-H.

Figura B2: Espectro de infravermelho dos filmes compósitos de PET/TiO<sub>2</sub>/rGO.

Ainda na Figura B2, observou-se que as bandas em 1725, 1639 e 1616  $\text{cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento da carboxila, se devem respectivamente, a ácido carboxílico/éster, cetonas aromáticas e aldeídos conjugados (SILVA, E.A.; LINS; COTTING, 2019). A banda em 1725  $\text{cm}^{-1}$  apresentou um deslocamento pequeno para 1728  $\text{cm}^{-1}$  e estreitamento, enquanto as outras bandas tornaram-se menos evidentes, nos compósitos com rGO. Estas observações sugerem que houve uma redução desses grupos oxigenados, modificando a intensidade e provocando deslocamento nas regiões citadas (PEREIRA *et al.*, 2017; SILVA, E.A.; LINS; COTTING, 2019).

Por fim, pode-se observar também as bandas características do PET, são elas: 1506 e 1576  $\text{cm}^{-1}$ , referente a vibração do esqueleto aromático com estiramento (C=C); 1409 e 1340  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao modo de flexão e oscilação vibracional do segmento etileno glicol; 1242  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo tereftálico (OOCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO); 970  $\text{cm}^{-1}$  referente aos anéis aromáticos 1,2,4,5 tetra substituído e finalmente a banda em 727  $\text{cm}^{-1}$  que é referente a vibração (=CH) do anel benzênico fora do plano (EDGE; WILES; ALLEN, 1996).

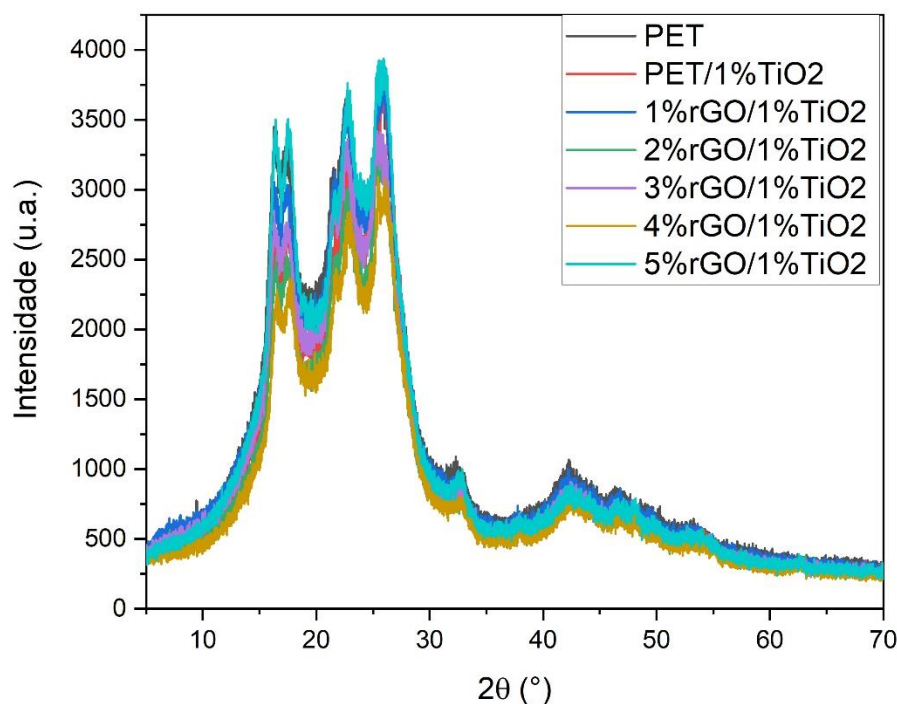
### 3.2 DIFRATOGRAMA DE RAIO-X (DRX)

A Figura B3 mostra o difratograma de raios-X do PET e seus compósitos. O perfil do difratograma é característico de um polímero semicristalino, pois pode-se



observar picos mais intensos e halos largos, referentes às regiões cristalinas e amorfas, respectivamente (SOARES JUNIOR, 2010).

Figura B3: Difratoograma de raios-X dos filmes compósitos de PET/TiO<sub>2</sub>/rGO.



Fonte: (A AUTORA, 2023)

Na Figura B3 pode-se observar que não houve diferença visual significativa no perfil dos gráficos, o que indica que a adição das cargas de TiO<sub>2</sub> e rGO não alteraram significativamente a estrutura dos cristais do polímero. Os picos na região de 16 -17°; 22° e 26° são referentes aos planos cristalinos (010), (110) e (100) do PET, respectivamente (YANG *et al.*, 2019; YU, Wenguang *et al.*, 2020).

A partir da Figura B3 fez o cálculo de cristalinidade das amostras, a fim de se avaliar se houve alguma mudança significativa na estrutura. A Tabela B1 mostra o comportamento da matriz de PET mediante a adição das cargas de TiO<sub>2</sub> e rGO.

Tabela B1: Cristalinidade dos filmes de PET puro e dos compósitos.

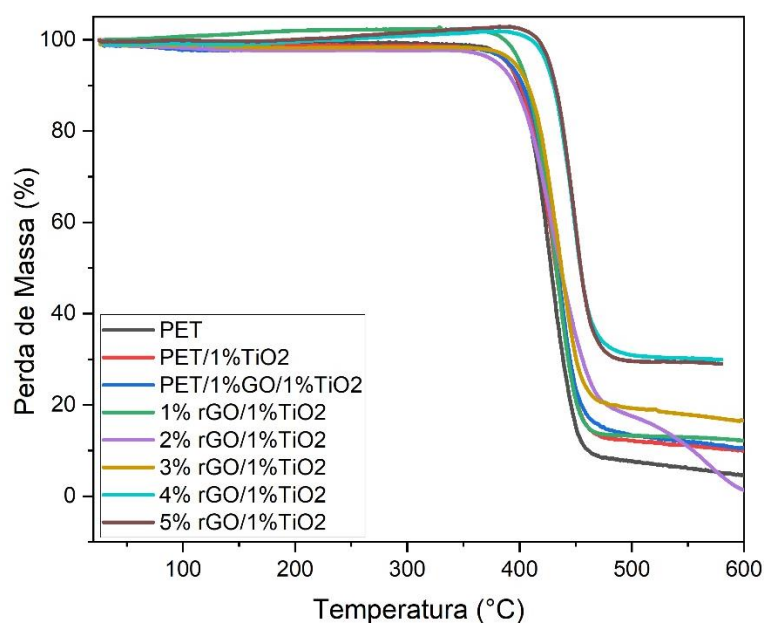
| Amostra                    | Área cristalina<br>( $A_c$ ) | Área amorfa<br>( $A_{am}$ ) | Área total ( $A_t$ ) | Cristalinidade<br>( $X_c$ ) |
|----------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|-----------------------------|
| PET                        | 11.101,25                    | 33.246,06                   | 44.347,31            | 25%                         |
| 1% TiO <sub>2</sub>        | 10.614,40                    | 30.386,59                   | 41.000,99            | 26%                         |
| 1%rGO /1% TiO <sub>2</sub> | 9.953,22                     | 32.207,66                   | 42.160,88            | 24%                         |
| 2%rGO /1% TiO <sub>2</sub> | 8.957,37                     | 26.120,08                   | 35.077,45            | 25%                         |
| 3%rGO /1% TiO <sub>2</sub> | 9.128,97                     | 31.552,71                   | 40.681,68            | 22%                         |
| 4%rGO /1% TiO <sub>2</sub> | 9.461,50                     | 24.838,48                   | 34.299,98            | 27%                         |
| 5% rGO/ 1%TiO <sub>2</sub> | 10.845,45                    | 32.903,45                   | 43.748,90            | 25%                         |

Fonte: (A AUTORA, 2023)

A partir das cristalinidades da Tabela B1 confirmou-se que a quantidade das cargas adicionadas não foram suficientes para atuar como agente de nucleação e modificar a cristalinidade do compósito (HAN; YU, 2006).

### 3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os compósitos também foram avaliados quanto a sua estabilidade térmica em relação ao PET puro. O resultado dessa análise é mostrado na Figura B4.

Figura B4: Gráfico de TGA para dos filmes compósitos de PET/TiO<sub>2</sub>/rGO.

Fonte: (A AUTORA, 2023)

Na Figura B4 observou-se que ocorreu apenas um evento térmico, que está associado à degradação térmica do PET. Todas as amostras apresentaram estabilidade térmica até no mínimo 360°C. O PET puro tem início de degradação em 395°C e termina em 451°C, com perda de 90% da massa total, o que está de acordo com a literatura (BANNACH; PERPÉTUO, 2011)

Na Tabela B2 estão listadas as temperaturas de início de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) e final ( $T_{\text{endset}}$ ) dos compósitos e do PET puro, bem com o percentual de resíduo ao final da degradação.

Tabela B2: Temperaturas de início e fim de degradação do PET e dos compósitos, e percentual de resíduo.

| Amostras                      | $T_{\text{onset}}$ (°C) | $T_{\text{endset}}$ (°C) | Quantidade de resíduo (%) |
|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| PET                           | 395                     | 451                      | 8                         |
| PET/TiO <sub>2</sub>          | 393                     | 456                      | 12                        |
| PET/1%TiO <sub>2</sub> /1%GO  | 393                     | 454                      | 13                        |
| PET/1%TiO <sub>2</sub> /1%rGO | 399                     | 451                      | 13                        |
| PET/1%TiO <sub>2</sub> /2%rGO | 389                     | 469                      | 19                        |
| PET/1%TiO <sub>2</sub> /3%rGO | 409                     | 461                      | 19                        |
| PET/1%TiO <sub>2</sub> /4%rGO | 422                     | 467                      | 30                        |
| PET/1%TiO <sub>2</sub> /5%rGO | 422                     | 469                      | 30                        |

Fonte: (A AUTORA, 2023)

A partir da Tabela B2 observou-se que quanto maior o percentual de rGO adicionado maior a temperatura inicial e final de degradação do compósito, isso indica um aumento na estabilidade térmica dos compósitos. Esse aumento na estabilidade térmica pode sugerir uma certa reticulação entre o PET e o rGO e TiO<sub>2</sub>. Esta reticulação restringe o movimento das cadeias, influenciando da estabilidade térmica do compósito (YANG *et al.*, 2019). Diante disto, é razoável entender o porquê compósito de 5% de rGO apresentou um aumento de 27°C na temperatura de degradação inicial, e de 18°C na temperatura final de degradação, o aumento mais significativo entre todos os compósitos.

Os compósitos de PET/1%TiO<sub>2</sub> e PET/1%TiO<sub>2</sub>/1%GO não apresentaram uma diferença tão expressiva tanto na  $T_{\text{onset}}$ , quanto na  $T_{\text{endset}}$  observou-se uma diferença de 4°C e 3°C respectivamente em relação ao PET puro. Neste caso, a diferença observada por ser causada por uma pequena interação entre o PET e o TiO<sub>2</sub>, gerando

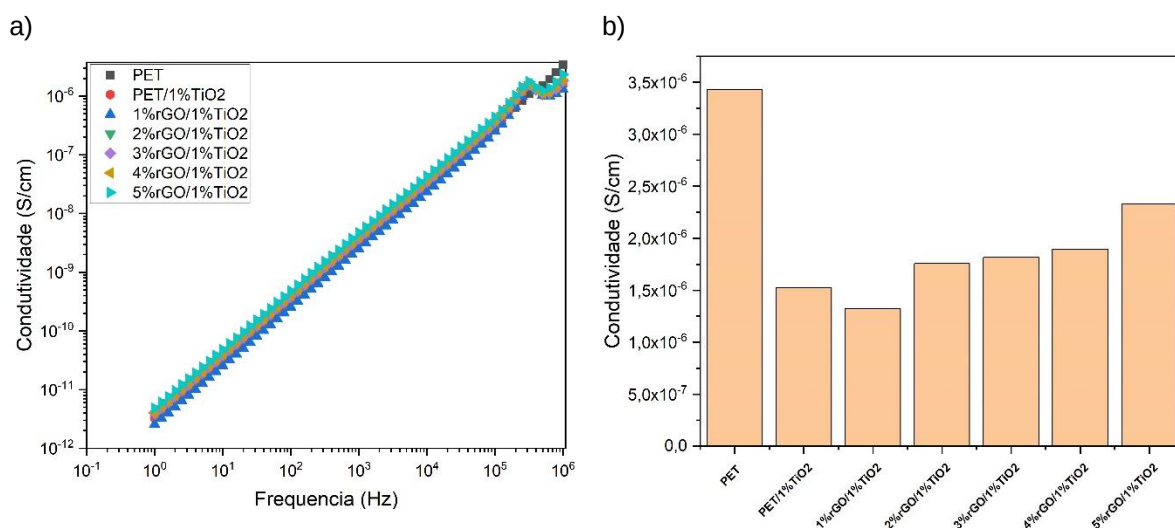
uma pequena polarização, o que pode influenciar na estabilidade térmica (JIANGUO, 2015).

Além da estabilidade térmica, observou-se que o percentual de resíduo aumenta com o aumento de carga que é colocado no compósito. Junto a esse fato, tem-se a perda de massa nos compósitos com maior percentual de carga, apresentam menor perda de massa, fato observado nos compósitos com 4 e 5% de rGO. Este fato corrobora com a observação a respeito do aumento da estabilidade térmica, atribuído à possível reticulação do PET com rGO e o  $\text{TiO}_2$ , restringindo o movimento das cadeias e consequentemente reduzindo a taxa de decomposição do compósito (AWAD; KHALAF, 2018).

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (EI)

Os compósitos de PET também foram caracterizados por impedância, e a partir dos dados obtidos foram plotados os gráficos de condutividade e Nyquist. A Figura B5 mostra o gráfico de condutividade PET com rGO e  $\text{TiO}_2$  numa faixa de frequência que vai até  $10^6$ .

Figura B5: Gráfico dos filmes compósitos de PET/ $\text{TiO}_2$ /rGO a) condutividade x frequência b) condutividade x % de carga.



Fonte: (A AUTORA, 2023)

Observou-se que os valores de condutividade dos compósitos não diferiram significativamente quando comparadas com o PET puro, o que é um comportamento esperado para materiais dielétricos ou com baixa condutividade (NUZHNYI *et al.*, 2013). Na Figura B5 (a) observou-se que a condutividade aumentou linearmente com

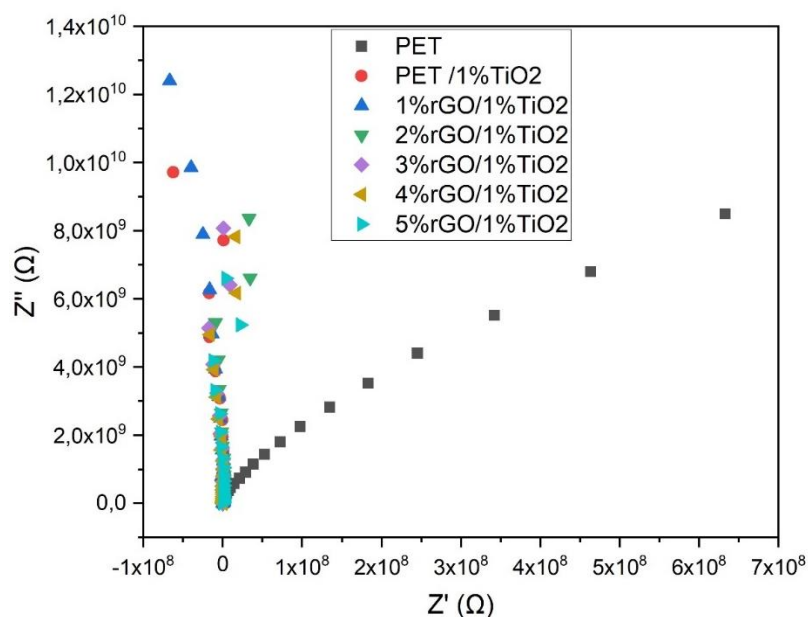
o aumento da frequência. Isso ocorre, pois, à medida que a frequência aumenta alguns fenômenos acontecem, por exemplo: a polarização diminui, a corrente parasita aumenta, o que consequentemente aumenta a perda dielétrica de energia. Essas observações sugerem uma redução gradual da resistência com o aumento da condutividade AC, devido à reorganização das cargas na interface da amostra sob campo elétrico externo (JEBLI *et al.*, 2021).

Na Figura B5 (b) observou-se que o PET apresentou um maior valor de condutividade, quando comparado aos compósitos. Esse fato pode ser atribuído à fatores como: o percentual de rGO adicionadas não ter sido suficiente para alterar a propriedade condutora do compósito, pois, apesar da propriedade condutora do rGO, o percentual de cargas não foi suficiente para alterar a condutividade geral do compósito (ZARE; RHEE, 2023). Além disso, a espessura da camada de PET que recobrem as cargas também pode influenciar. Neste caso, a espessura pode ter sido tão grande que acabou dificultando a conectividade elétrica entre as cargas (ZHANG, *et al.*, 2010; RODRÍGUEZ-UI CAB *et al.*, 2013).

Ainda na Figura B5 (b) entre os compósitos, observou-se uma tendência de aumento da condutividade com o aumento do percentual de carga adicionado. Além disso, o compósito apenas com TiO<sub>2</sub> apresentou um valor menor de condutividade quando comparado com os compósitos com rGO. Esse fato pode ser atribuído propriedade condutora do rGO, vide gráfico I x V (Figura A5), logo, quanto maior a quantidade de rGO adicionada maior a probabilidade de aumentar a condutividade com compósito, uma vez que aumenta a possibilidade da interação entre as cargas e consequentemente o aumento da rede condutora (XU *et al.*, 2017).

A Figura B6 mostra o gráfico de Nyquist dos compósitos de PET, TiO<sub>2</sub> e rGO na faixa de 1 Hz a 10<sup>8</sup> Hz, onde pode-se avaliar o comportamento resistivo e capacitivos dos compósitos.

Figura B6: Gráfico de Nyquist dos filmes compósitos de PET/TiO<sub>2</sub>/rGO.



Fonte: (A AUTORA, 2023)

Na Figura B6 pode-se observar que o PET apresentou um perfil mais aberto e com uma discreta tendência de formação de semicírculo, devido à sua natureza isolante e baixa possibilidade de permitir a mobilidade de portadores de cargas (ALFANNAKH, 2022). Já os compósitos apresentaram uma redução na tendência de formação de semicírculo, exibindo um perfil mais reto. Neste caso, sugere-se que os compósitos, apresentam uma característica mais capacitiva, quando comparados com o PET, uma vez que o perfil tende a origem e valores mais altos de  $Z''$  (LI; CUI; YANG; MA; *et al.*, 2016).

Todos os materiais não mostraram tendência de interceptação do eixo x, o que nos fornece informação sobre a resistividade bruta do material. Quanto maior a tendência de interceptar o eixo x ( $Z''$ ), mais resistivo o material. Neste caso, os compósitos apresentaram um perfil de acúmulo de carga em regiões de baixa frequência, com um valor maior de  $Z''$  para o compósito com menor percentual de rGO. Esta observação sugere que possivelmente houve uma formação de uma pequena rede interconectora entre o GO, o TiO<sub>2</sub> e o PET, que estavam distribuídos mais homogeneamente no compósito com menor percentual de cargas. Esta melhor distribuição e consequentemente formação de uma rede conectora pode ter tornado o material mais capacitivo (ALFANNAKH, 2022; SAHU; TRIPATHY; SAHOO, 2020).