



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CAMPUS FLORIANÓPOLIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

Erik do Carmo

**Desenvolvimento de nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno  
através da combinação de ultrassom e polimerização *in situ***

Florianópolis  
2023

Erik do Carmo

**Desenvolvimento de nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno  
através da combinação de ultrassom e polimerização *in situ***

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador(a): Profa. Dra. Claudia Merlini

Florianópolis  
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

do Carmo, Erik

Desenvolvimento de nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno através da combinação de ultrassom e polimerização in situ / Erik do Carmo ; orientadora, Claudia Merlini, 2023.  
85 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Óxido de grafeno. 3. Polimerização in situ e ultrassom. 4. Resina Acrílica. 5. Nanocompósito polimérico. I. Merlini, Claudia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

Erik do Carmo

**Desenvolvimento de Nanocompósito de Resina Acrílica com Óxido de Grafeno através da combinação de ultrassom e polimerização *In Situ***

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado, em 07 de Julho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Profa. Claudia Merlini, Dra.  
Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Johnny de Nardi Martins, Dr.  
Instituição Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Deuber Lincon da Silva Agostini, Dr.  
Instituição Universidade Estadual Paulista

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Insira neste espaço a  
assinatura digital

---

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Insira neste espaço a  
assinatura digital

---

Profa. Claudia Merlini, Dr.(a)  
Orientadora

Florianópolis, 2023.

Este trabalho é dedicado aos meus pais,  
meus avós e meus amigos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me conceder sabedoria e discernimento para execução deste trabalho.

A minha mãe Sonia e minha avó Olga (em memória) quem desde sempre me incentivam e me apoiam em minha jornada acadêmica e profissional. A vocês minha eterna gratidão.

Ao meu companheiro Ândrio por todo amor, apoio e paciência em diversos momentos, sempre incentivando e acreditando em meu potencial.

Ao meu amigo Kaique, que mesmo longe sempre está presente em todos os momentos.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) por toda estrutura e pela oportunidade de realizar este mestrado.

A professora Claudia Merlini, por toda orientação, conhecimento compartilhado, pela confiança e por sempre demonstrar paciência e direcionamento durante todo o desenvolvimento.

A banca examinadora da qualificação, formada pelo Prof. Dr. Guilherme Barra e pela Prof.<sup>a</sup> Dra. Débora Schmitz pelos questionamentos e sugestões durante a qualificação.

A banca examinadora da defesa Prof. Dr. Johnny Martins e Prof. Dr. Deuber Agostini por ter aceitado o convite.

A WEG tintas pela oportunidade e em especial a Cristiane Medeiros por todo apoio e confiança ao incentivar a realização desta formação acadêmica que com certeza contribuiu muito para meu crescimento pessoal e profissional.

Aos amigos e colegas de trabalho do laboratório de desenvolvimento de resinas e eletroisolantes, em especial a Amanda Z., Daiane e Marllon por todo apoio na realização das sínteses, ensaios, troca de conhecimentos e apoio nos momentos de dificuldade. Aos amigos e colegas de trabalho do laboratório de pesquisa e inovação tecnológica, em especial Amanda K., André e Gustavo pelo apoio com a realização de análises e todo conhecimento compartilhado.

A todos que direta ou indiretamente acompanharam e contribuíram para que este trabalho fosse concluído: meu muito obrigado.

“Absque sudore et labore nullum opus perfectum est.” (Sem suor e trabalho nenhuma obra é terminada.)

Schrevelius, 1176

## RESUMO

Os avanços na nanotecnologia e na obtenção de nanocompósitos com grafeno e óxido de grafeno despertaram o interesse em combinar suas propriedades com resinas acrílicas, conhecidas por sua versatilidade. A presença de grupos funcionais oxigenados no óxido de grafeno o torna atrativo para interações com matrizes poliméricas. No entanto, a obtenção de nanocompósitos de resina acrílica com esses materiais enfrenta o desafio de conseguir uma dispersão homogênea e estável, promovendo a interação entre as partículas de óxido de grafeno e o polímero. Neste estudo, foi avaliada a combinação da técnica de polimerização *In Situ* com a dispersão prévia do óxido de grafeno usando ultrassom de ponteira para criar compósitos de resinas acrílicas reforçadas. Foram exploradas duas rotas de síntese que destacaram a importância da dispersão (por ultrassom) e da interação química no nanocompósito. A primeira rota investigou diferentes tempos de sonicação e concentrações, combinados com a polimerização *In Situ*. A eficiência da dispersão e estabilidade do óxido de grafeno na resina foi avaliada visualmente e por microscopia eletrônica de transmissão (MET), determinando o melhor tempo de sonicação. A segunda rota buscou encontrar uma composição monomérica para melhor estabilidade da suspensão das partículas de óxido de grafeno na resina. Novamente, a estabilidade foi avaliada visualmente, enquanto a morfologia do nanocompósito foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo se concentrou na segunda rota, com ênfase nas propriedades térmicas e mecânicas. Os resultados da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) indicaram que um aumento na fração mássica de óxido de grafeno em até 0,1% resultou em um incremento de até 20 °C na temperatura de transição vítrea. A análise termogravimétrica (TG) revelou que o nanocompósito com 0,01% em massa apresentou o melhor desempenho em estabilidade térmica. A análise dinâmico-mecânica (DMA) revelou um aumento de cerca de 38% no módulo de armazenamento ( $E''$ ) e uma notável melhoria na tangente delta, comparada à resina acrílica pura. Por meio da espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foram identificadas mudanças nos grupos funcionais específicos dos materiais. Em resumo, este estudo explorou a obtenção de nanocompósitos de resinas acrílicas reforçadas com óxido de grafeno por meio de técnicas de dispersão por ultrassom e polimerização *In Situ*, revelando melhorias nas propriedades térmicas e mecânicas com o aumento da fração mássica de óxido de grafeno.

**Palavras-chave:** Resina acrílica; óxido de grafeno; polimerização *In Situ*; ultrassom.



## ABSTRACT

Advancements in nanotechnology and the production of nanocomposites with graphene and graphene oxide have sparked interest in combining their properties with acrylic resins, known for their versatility. The presence of oxygenated functional groups in graphene oxide makes it attractive for interactions with polymeric matrices. However, achieving homogeneous and stable dispersion of graphene oxide particles within acrylic resin nanocomposites presents a challenge, as it requires promoting interaction between the graphene oxide particles and the polymer. In this study, the combination of In Situ polymerization technique with prior dispersion of graphene oxide using tip ultrasonication was evaluated to create reinforced acrylic resin composites. Two synthesis routes were explored, highlighting the importance of dispersion (using ultrasonication) and chemical interaction in the nanocomposite. The first route investigated different sonication times and concentrations, in conjunction with In Situ polymerization. The effectiveness of dispersion and stability of graphene oxide in the resin was evaluated visually and through transmission electron microscopy (TEM), determining the optimal sonication time. The second route aimed to find a monomeric composition for better suspension stability of graphene oxide particles in the resin. Again, stability was assessed visually, while nanocomposite morphology was analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The study focused on the second route, emphasizing thermal and mechanical properties. Results from differential scanning calorimetry (DSC) analysis indicated that increasing the mass fraction of graphene oxide up to 0.1% led to an increment of up to 20 °C in the glass transition temperature. Thermogravimetric analysis (TG) revealed that the nanocomposite with a mass fraction of 0.01% exhibited the best thermal stability performance. Dynamic mechanical analysis (DMA) showed an approximately 38% increase in storage modulus ( $E''$ ) and a significant improvement in the tan delta compared to pure acrylic resin. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) identified changes in specific functional groups of the materials. In summary, this study explored the fabrication of reinforced acrylic resin nanocomposites with graphene oxide using ultrasonication dispersion and In Situ polymerization techniques, revealing enhancements in thermal and mechanical properties with increased graphene oxide mass fraction.

**Keywords:** Acrylic resin; graphene oxide; in situ polymerization; ultrasound.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão geral de possíveis nanocompósitos poliméricos .....	23
Figura 2 - Possíveis morfologias para dispersão de nanocargas lamelares em uma matriz polimérica .....	24
Figura 3 - Nanoalótropos do carbono .....	25
Figura 4 - Estrutura do grafeno e sua capacidade de gerar outras dimensionalidades .....	26
Figura 5 - Difração de raio-X para o grafite puro, óxido de grafite e grafeno esfoliado .....	28
Figura 6 - Diferenciação do grafite, óxido de grafeno de poucas camadas e óxido de grafeno reduzido de poucas camadas por DRX .....	29
Figura 7 - Espectro Raman comparativo entre o grafite, óxido de grafeno e o óxido de grafeno funcionalizado .....	30
Figura 8 - Sobreposição dos espectros Raman para diferentes amostras de grafite comercial .....	30
Figura 9 - Diferença no deslocamento das bandas observadas para o grafite, grafeno e óxido de grafeno .....	32
Figura 10 - Esquema de obtenção do óxido de grafeno por oxidação do grafite seguida de esfoliação mecânica .....	34
Figura 11 - Esquema representativo das ondas de ultrassom no processo de formação e colapso de microbolhas .....	36
Figura 12 - Esquema representativo do mecanismo de esfoliação .....	37
Figura 13 - Micrografias obtidas por MET diferenciando a eficiência na dispersão do óxido de grafeno na matriz de poliuretano .....	38
Figura 14 - Micrografias obtidas por MET diferenciando a eficiência na dispersão do óxido de grafeno em resina acrílica .....	39
Figura 15 - Mudanças na morfologia de nanocompósitos de óxido de grafeno .....	40
Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado .....	40
Figura 17 - Ester de ácido acrílico e ácido metacrílico .....	41
Figura 18 - Estágios de iniciação e propagação da polimerização da resina acrílica .....	43
Figura 19 - Estágios de recombinação, transferência de cadeia e desproporção .....	43
Figura 20 - Reagentes utilizados na síntese das resinas acrílicas .....	44
Figura 21 - Gabarito para identificação das amostras da rota 1 e 2 .....	47
Figura 22 - Dispersão do óxido de grafeno em éter butílico com ultrassom .....	49

Figura 23 - Aparato utilizado para polimerização <i>in situ</i> na Rota 1 .....	50
Figura 24 - Aparato utilizado para polimerização <i>in situ</i> na Rota 2 .....	54
Figura 25 - Amostras preparadas para realização da análise de MEV .....	56
Figura 26 - Avaliação visual da estabilidade do óxido de grafeno na resina acrílica .....	60
Figura 27 - Micrografias eletrônicas de transmissão comparando o efeito da combinação da sonicação por ultrassom e polimerização <i>in situ</i> para a amostra RAC/OG 01-00 (a), RAC/OG 01-30, RAC/OG 01-60.....	61
Figura 28 - Estabilidade da suspensão do óxido de grafeno (0,01% <i>m</i> ) em diferentes soluções de monômeros .....	62
Figura 29 - Esquema com os efeitos de ressonância para o monômero n-vinil-pirrolidona em meio ácido .....	62
Figura 30 - Avaliação da estabilidade da suspensão do óxido de grafeno nas resinas RAC/OGVP_001-60, RAC/OGVP_005-60 E RAC/OGVP_01-60 .....	63
Figura 31 - Comparação entre as resinas preparadas com dispersão do óxido de grafeno em éter butílico e n-vinil-pirrolidona após 60 dias de repouso .....	64
Figura 32 - Avaliação da estabilidade da suspensão de óxido de grafeno nas amostras RAC/OGVP_1-60 e RAC/OGVP_3-60 .....	65
Figura 33 - Esquema de reação de enxerto / graftização da polivinilpirrolidona (PVP) na estrutura do óxido de grafeno .....	66
Figura 34 - Micrografia eletrônicas de varredura da amostra RAC/OGVP_1-60 e RAC/OGVP_3-60.....	67
Figura 35 - Sobreposição das curvas de DSC para as resinas da rota 2.....	68
Figura 36 - Sobreposição das curvas de TG e DTG para as resinas da rota 2 .....	70
Figura 37 - Curvas de módulo de armazenamento e perda e a tangente delta .....	72
Figura 38 - Espectros de FTIR da resina acrílica pura.....	75
Figura 39 - Espectros de FTIR para a resina acrílica pura e com 0,1 e 0,3 % <i>m</i> de óxido de grafeno .....	76

## **LISTA DE FLUXOGRAMAS**

Fluxograma 1 - Etapas para obtenção das resinas acrílicas com óxido de grafeno .....	48
Fluxograma 2 - Etapas de preparação dos corpos de prova .....	55

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificações para diferentes tipos de derivados do grafeno .....	27
Quadro 2 - Bandas Raman utilizadas para caracterização de grafeno e derivados..	31
Quadro 3 - Comparativo entre parâmetros de solubilidade de solventes e do óxido de grafeno .....	45
Quadro 4 - Experimentos para avaliar a melhor composição de monômeros para sintetizar as resinas da rota 2 .....	52
Quadro 5 - Resultados de temperatura de transição vítrea obtidos por DSC .....	69
Quadro 6 - Variação de massa obtida nas análises de TG .....	67
Quadro 7 - Propriedades termodinâmico mecânicas dos nanocompósitos com concentração de 0,1 e 0,3% m de óxido de grafeno .....	72
Quadro 8 - Principais bandas observadas nas análises de FTIR.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do óxido de grafeno .....	46
Tabela 2 - Formulações das resinas com diferentes concentrações de óxido de grafeno ..	46

## LISTA DE SIGLAS

ATR - Refletância Total Atenuada

DLS - Espalhamento Dinâmico de Luz

DMF - Dimetilformamida

DRX - Difração de Raio-X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

FL-GOc - Óxido de grafeno de poucas camadas comercial

FL-RGOc - Óxido de grafeno reduzido de poucas camadas comercial

GPa - Giga Pascal

GMC - Grafeno Multicamadas

GPC - Grafeno Poucas Camadas

%M - Porcentagem em massa

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NMP - N-Metil-Pirrolidona

TG - Análise Termogravimétrica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\pi$  - letra grega (lê-se: pi)



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>21</b>
2.1. OBJETIVO GERAL .....	21
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	21
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
3.1. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS .....	22
3.2. NANOALÓTROPOS DO CARBONO: CLASSIFICAÇÃO .....	24
3.3. GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO: OBTENÇÃO .....	32
3.4. POLIMERIZAÇÃO IN SITU E DISPERSÃO POR ULTRASSOM .....	35
3.5. RESINAS ACRÍLICAS: CONSIDERAÇÕES GERAIS E MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO .....	41
3.6. EFEITO DE ESTABILIZAÇÃO DA DISPERSÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO ..	45
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
4.1. MATERIAIS .....	46
4.1.1. Reagentes .....	46
4.1.2. Formulação das resinas acrílicas com óxido de grafeno .....	46
4.2. MÉTODOS .....	47
4.2.1. Planejamento e identificação das resinas acrílicas .....	47
4.2.2. Rota 1 - Dispersão do óxido de grafeno com ultrassom de ponteira em Éter Butílico .....	49
4.2.3. Rota 1 - Polimerização in situ da resina acrílica na presença de óxido de grafeno .....	50
4.2.4. Avaliação da estabilidade da dispersão do óxido de grafeno após a síntese das resinas da rota 1 .....	51
4.2.5. Avaliação da eficiência da dispersão do óxido de grafeno na matriz polimérica com relação ao tempo de sonicação através de microscopia eletrônica de transmissão .....	51
4.2.6. Avaliação da estabilidade da dispersão do óxido de grafeno na solução de monômeros para síntese das resinas da rota 2 .....	51
4.2.7. Rota 2 - Dispersão do óxido de grafeno com ultrassom de ponteira no monômero n-vinil-pirrolidona .....	53

4.2.8. Rota 2 - Polimerização in situ da resina acrílica na presença de óxido de grafeno .....	53
4.2.9. Avaliação da estabilidade da dispersão do óxido de grafeno após a síntese das resinas da rota 2.....	54
4.2.10. Obtenção dos corpos de prova do Nanocompósito Polimérico .....	54
4.2.11. Avaliação da morfologia e dispersão do óxido de grafeno na matriz polimérica através de microscopia eletrônica de varredura .....	55
4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	56
4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC .....	56
4.3.2. Análise Termogravimétrica - TG.....	57
4.3.3. Análise Dinâmico-mecânica - DMA .....	57
4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR .....	58
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
5.1. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO APÓS A SÍNTESE DAS RESINAS DA ROTA 1 .....	59
5.2. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO NA SOLUÇÃO DE MONÔMEROS PARA SÍNTESE DAS RESINAS DA ROTA 2... ..	61
5.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO APÓS A SÍNTESE DAS RESINAS DA ROTA 2 .....	63
5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV.....	66
5.5. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC .....	68
5.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TG.....	69
5.7. ANÁLISE TERMODINÂMICA .....	71
5.8. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER.....	74
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>77</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>79</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>80</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>85</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A busca constante por materiais com melhor desempenho e maior durabilidade também está presente no campo dos polímeros. Maior resistência à radiação ultravioleta, proteção microbiológica, proteção anticorrosiva são exemplos de demandas que abriram caminho para a formulação de polímeros acrílicos reforçados com nanomateriais orgânicos e/ou inorgânicos, tornando-se parte de um novo grupo de materiais: os nanocompósitos poliméricos. Diante da necessidade exposta, a utilização de nanopartículas mostra-se uma forte aliada que pode agregar um desempenho superior aos polímeros. Trabalhos abordando esta temática são facilmente encontrados na literatura, por exemplo, estudos referentes a síntese e caracterização de nanocompósitos de resina acrílica com zircônio para proteção anticorrosiva (EDUOK; SZPUNAR; EBENSO, 2019), combinações de nanopartículas de óxido de grafeno com óxido de zinco em resinas acrílicas para melhorar a resistência de revestimentos contra a corrosão (SHARIFALHOSEINI *et al.*, 2020) assim como, a obtenção de resinas acrílicas com maior estabilidade térmica, melhores propriedades mecânicas e resistência química e ultravioleta através da incorporação de óxido de grafeno (XU *et al.*, 2022).

Normalmente obtidas a partir do grafite, as nanopartículas de grafeno têm sido exploradas para obtenção de compósitos com polímeros para diversas finalidades. Dependendo da aplicação, a escolha entre o grafeno ou óxido de grafeno é fundamental para que se obtenha um compósito com desempenho superior. A dispersão e esfoliação destas cargas é um grande desafio a ser vencido. Do ponto de vista estrutural o óxido de grafeno apresenta vantagem frente ao grafeno devido à presença de grupos funcionais que aumentam o distanciamento basal entre as camadas e facilita o rompimento das interações de Van der Waals através de ação mecânica, por exemplo (KUILA *et al.*, 2012). Estes grupos funcionais também proporcionam maior interação com a matriz polimérica e por ter maior espaçamento entre as camadas favorece que o polímero se difunda e cresça entre elas, contribuindo para sua dispersão pelo método de polimerização *in situ* (MAO; WANG, 2020).

A polimerização *in situ* é uma metodologia com grande atratividade para obter a dispersão do óxido de grafeno de forma eficiente e uniforme. Durante o processo de polimerização na presença do óxido de grafeno, as cadeias poliméricas se formam entre as camadas e favorece a dispersão, aumentando a interação na interface

polímero/carga e assim, dificulta que as camadas voltem a se unir novamente. Diversos tipos de compósitos poliméricos com óxido de grafeno são encontrados na literatura, demonstrando ganhos em propriedades mecânicas e térmicas, usando polímeros como, poliuretano (WANG et al., 2011), poliimida (HU, N et al., 2012), poliestireno (HU, H et al., 2010) e copolímeros acrílicos (BERBER, 2017).

Outra técnica que permite a dispersão e esfoliação do óxido de grafeno é a utilização de ultrassom, podendo ser aplicada via banho ou ponteira. A energia das ondas emitidas gera um cisalhamento elevado devido à cavitação e implosão de microbolhas provocando a separação das camadas. Fu et al. (2022), Dong e Liu (2016) relatam em seus trabalhos a utilização do ultrassom para obter dispersões de óxido de grafeno em água antes de executar a polimerização In Situ. Yang et al. (2022) utilizaram o ultrassom em duas etapas, sendo a primeira para dispersar e funcionalizar o óxido de grafeno com silano e a segunda após a funcionalização para dispersá-lo em uma emulsão estireno acrílica. Esta técnica permite a obtenção de uma solução contendo as nanopartículas dispersas do óxido de grafeno e pode ser realizada tanto em solvente orgânico, quanto em água, a fim de obter um sistema estável de modo a evitar que as partículas e possíveis folhas do óxido de grafeno não voltem a se agregar por atração eletrostática (LIMA, 2019).

Um material de uso bem difundido na área dos revestimentos orgânicos, as resinas acrílicas, tem sido alvo de interesse para diferentes aplicações na indústria de revestimentos automotivos, arquitetônicos e industriais. Uma grande variedade de monômeros com diferentes grupos funcionais favorecem a formulação deste tipo de polímero para as mais diversas aplicações. Proteção anticorrosiva, resistência ao calor, retenção de brilho e cor, são exemplos de algumas propriedades agregadas a utilização de resinas acrílicas em tintas e vernizes. A otimização destas propriedades pode ser realizada combinando nanopartículas, como o óxido de grafeno, junto à matriz polimérica. (DONG; LIU, 2016).

Dentro deste contexto, com o objetivo de obter resinas acrílicas com óxido de grafeno disperso, será avaliado neste trabalho a combinação da técnica de dispersão por ultrassom associada à polimerização *in situ*. Os ganhos em propriedades mecânicas e térmicas serão mensurados comparando a resina acrílica com e sem a adição do óxido de grafeno.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade de obtenção de nanocompósito de óxido de grafeno disperso em resina acrílica com boa estabilidade através da associação das técnicas de dispersão por ultrassom e polimerização *in situ*.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

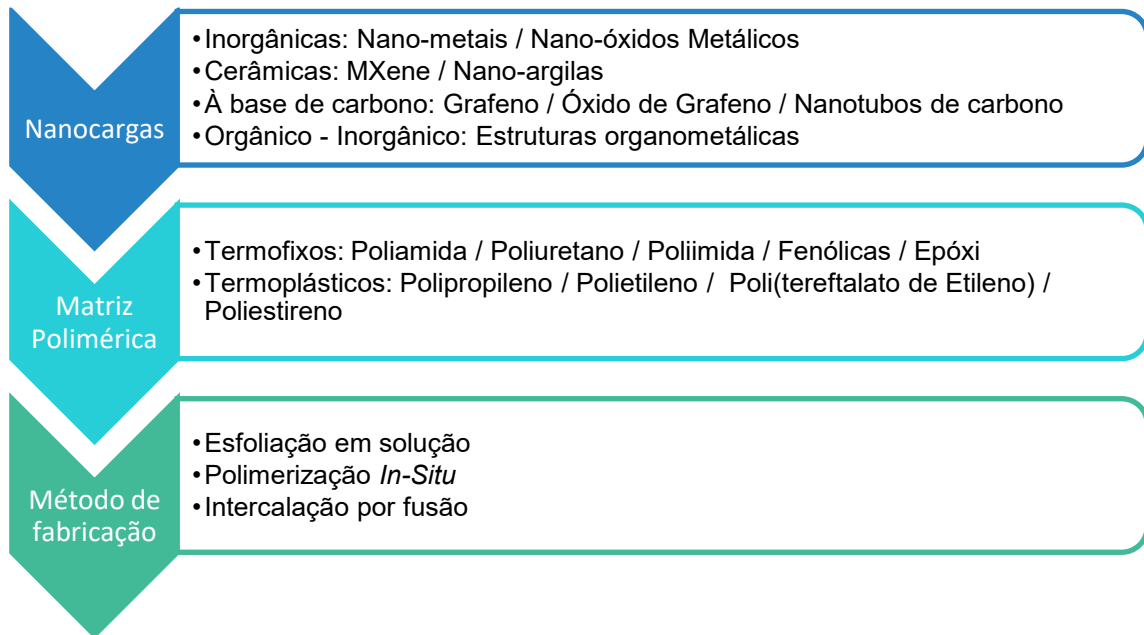
- Avaliar o efeito do tempo de sonicação na dispersão do óxido de grafeno;
- Avaliar o efeito da composição monomérica na estabilidade da dispersão das nanopartículas de óxido de grafeno antes e após a síntese.
- Mensurar as alterações de propriedades mecânicas e térmicas da matriz polimérica com diferentes concentrações de óxido de grafeno, quando comparado com o mesmo polímero sem a adição da carga.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos são materiais que possuem duas características principais, a primeira baseia-se na matriz que deve ser um polímero e segunda está relacionada à carga que deve ter pelo menos uma dimensão inferior a 100 nm (MÜLLER, 2017). O interesse em estudar estes materiais baseia-se no fato de que nanomateriais apresentam propriedades diferentes de suas versões em micro escala. A união de cargas com dimensões nanométricas aos polímeros dá origem aos nanocompósitos poliméricos que possuem como principal vantagem a possibilidade de se obter um efeito sinérgico entre as fases, exibindo propriedades térmicas ou mecânicas aprimoradas, bem como melhores propriedades mecânicas estabilidade dimensional, condutividade elétrica, estabilidade térmica e estabilidade química. As propriedades finais dependerão do tamanho e da concentração da carga, do tipo de interação com a matriz, bem como de sua dispersão. Busca-se utilizar frações reduzidas de nanocargas, normalmente menos de 5 % em massa, de modo a causar a mínima alteração na densidade do material (TAMAYO *et al.*, 2019). Garantir uma boa dispersão da nanocarga na matriz polimérica é o que tem desafiado e estimulado diversas pesquisas, uma vez que o ganho no desempenho relacionado às propriedades mecânicas e térmicas, por exemplo, será diretamente afetado. A Figura 1 apresenta as diversas combinações possíveis entre nanocargas, matrizes e métodos de fabricação (NANGAI; SARAVANAN, 2021).

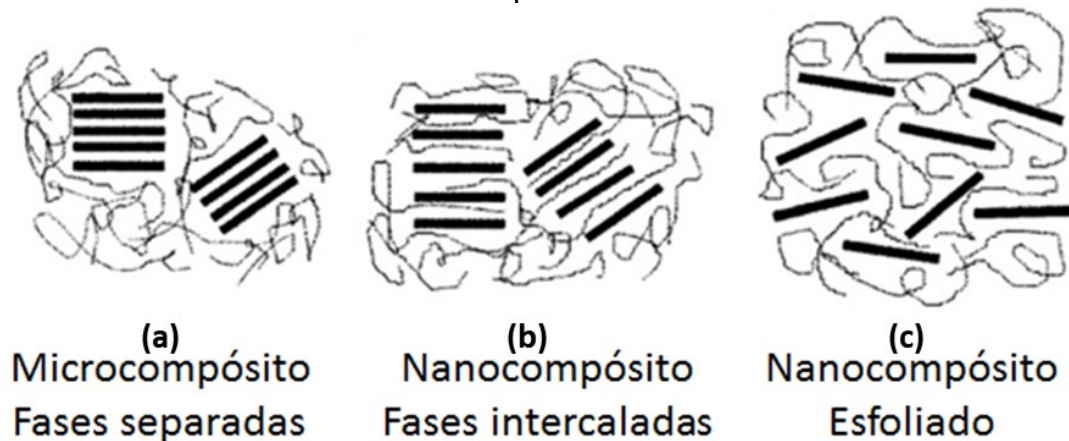
Figura 1 - Visão geral de possíveis nanocompósitos poliméricos



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Quando nos referimos a materiais bidimensionais, como sílicas ou grafeno e seus derivados, por exemplo, três diferentes morfologias podem ser obtidas. Na Figura 2, estão apresentadas três terminologias que têm sido adotadas para descrever a morfologia das camadas ou folhas do material bidimensional na matriz polimérica: microcompósito, intercalado ou esfoliado. No modelo de fases separadas (Figura 2 (a)), as camadas estão empilhadas e o polímero somente envolve os aglomerados, sem conseguir se difundir entre elas, como consequência, as propriedades exibidas serão semelhantes a um compósito tradicional (microcompósito). No modelo intercalado (Figura 2 (b)) percebe-se que as cadeias poliméricas estão intercaladas entre as camadas do material, apresentando uma morfologia mais ordenada e maior distanciamento basal. Por último, no modelo esfoliado (Figura 2 (c)) obtém-se a total separação das camadas dispersas na matriz polimérica. Nanocompósitos esfoliados ou com uma boa e homogênea dispersão têm reforço máximo devido à grande área de superfície de contato entre a matriz e as nanopartículas e quando falamos de nanocargas bidimensionais estas se destacam pelo efeito de barreira que sua geometria proporciona, pois cria caminhos que dificultam e retardam a difusão de água através da matriz polimérica por exemplo (BOSQUE *et al.*, 2023). Esta seria uma das principais diferenças entre os nanocompósitos e os compósitos convencionais (POTTS *et al.*, 2011).

Figura 2 - Morfologias possíveis para dispersão de nanocargas lamelares em uma matriz polimérica



Fonte: Potts *et al.* (2011).

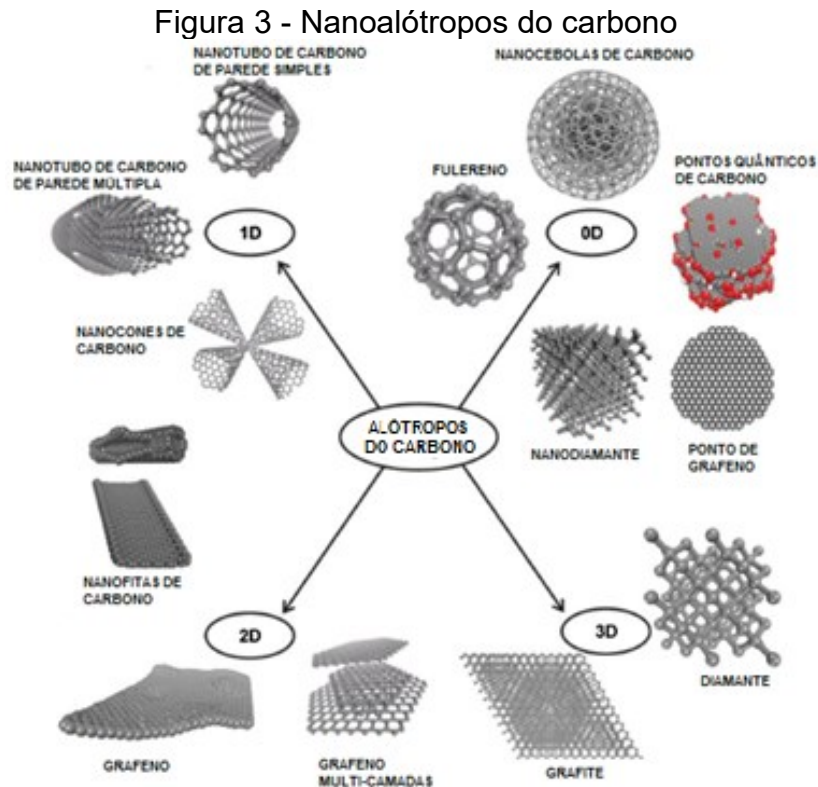
As classificações apresentadas para estas três morfologias são apropriadas para nanocompósitos poliméricos tanto a base de nanoargilas em camadas, nitreto de boro hexagonal, quanto para materiais carbonáceos nanoestruturados como grafeno e seus derivados. Este último tem sido amplamente estudado para obtenção de nanocompósitos devido apresentar propriedades mecânicas e térmicas excepcionais para diversas aplicações.

### 3.2. NANOALÓTROPOS DO CARBONO: CLASSIFICAÇÃO

A grande versatilidade do carbono em formar ligações covalentes com diferentes hibridizações, tais como  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  torna possível obter diversas estruturas. Além do grafite e do diamante, o carbono possui outras diversas formas alotrópicas em escala nanométrica. Estes nanoalótropos do carbono são classificados em 0D (nano esferas chamadas de fulerenos formado por uma estrutura de poliedros com arranjos de pentágonos e hexagonos), 1D (tubos constituídos por folhas de grafeno enroladas na forma cilíndrica), 2D (folhas) ou 3D (empilhamento de multicamadas que ocorre no grafite e o arranjo tetraédrico de diamantes), dependendo de sua geometria. A Figura 3 apresenta as diferentes formas nanoalotrópicas do carbono. Os nanoalótropos grafênicos (2D) são obtidos devido a capacidade do carbono de ligar de forma idêntica a outros três átomos de carbono usando orbitais  $sp^2$  e gerando uma rede 2D de hexágonos, porém algumas ligações do tipo  $sp^3$  também podem ocorrer em regiões de defeito e nas bordas. Um ponto de destaque



para o grafeno deve-se ao fato de teoricamente ser precursor para outros nanoalótropos com estrutura 0D (fulereno), 1D (nanotubo) e 3D (grafeno).



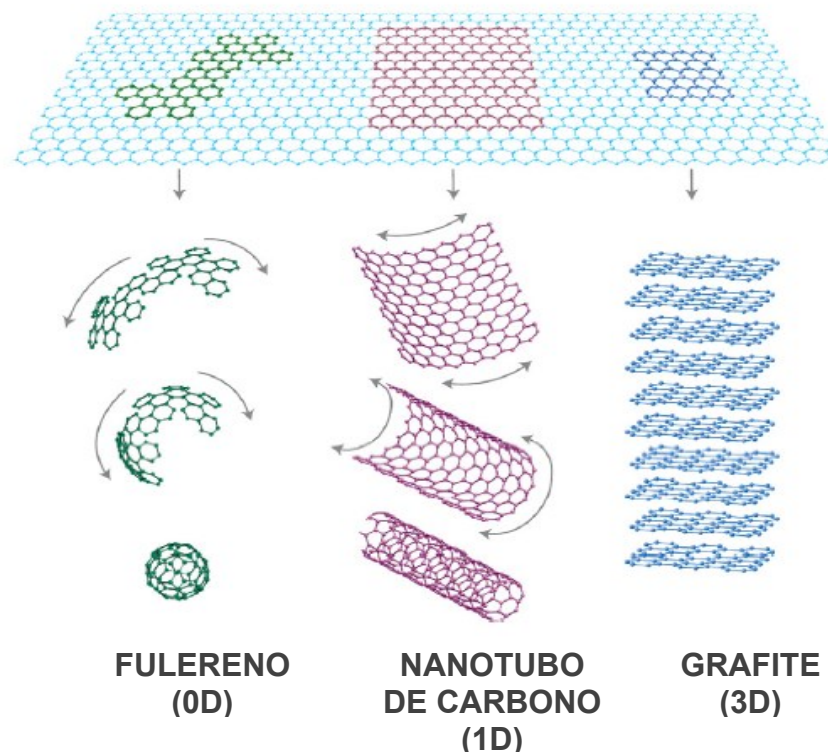
Fonte: Chauhan *et al.* (2020).

Esta grande variedade de nanoalótropos apresenta tanto ligações do tipo  $sp^2$  quanto  $sp^3$ , o único nanoalótropo com 100% das ligações  $sp^3$  e geometria tetraédrica é o nanodiamante que dentre todas formas apresentadas, difere principalmente, pelo fato de não ser construído a partir de partes do grafeno ou de monocamadas, como nanotubos e nanocones de parede simples.

A remoção de uma única camada isolada do grafite dá origem ao grafeno e devido à sua geometria no formato de folha é considerado uma variação alótropa do carbono, de dimensão 2D. A Figura 4 apresenta a estrutura do grafeno e como, a partir dele, é possível obter outras estruturas 0D (Fulereno), 1D (nanotubo de carbono) e 3D (grafite) (KUMAR *et al.*, 2021) Descoberto por pesquisadores da Universidade de Manchester em 2004, o grafeno é composto de átomos de carbono dispostos em células hexagonais com hibridização  $sp^2$  (CHAUHAN *et al.*, 2020). Esta geometria espacial e configuração eletrônica conferem ao grafeno propriedades mecânica, térmicas e elétricas superiores aos demais materiais. O grafeno é considerado o

material mais fino conhecido e mais forte, com módulo de Young de 1 TPa e resistência intrínseca de aproximadamente 130 GPa. A condutividade térmica chega a ser 12,5 vezes maior que a cobre. Diante destas características, inúmeras aplicações podem ser propostas para o grafeno e entre elas a sua utilização em compósitos poliméricos (SEGUNDO; VILAR, 2016).

Figura 4 - Estrutura do grafeno e sua capacidade de gerar outras dimensionalidades  
**GRAFENO (2D)**



Fonte: Kumar *et al.* (2021).

Quando isolado em uma única camada, sua espessura é equivalente a dimensão atômica e sua dimensão lateral pode chegar a escala de microns, e por isso, é considerado o material mais fino do mundo, sendo assim esta característica confere ao grafeno monocamada uma elevada área de superfície específica de cerca de 2630 m<sup>2</sup>/g. Comparativa e teoricamente a área de superfície específica do óxido de grafeno monocamada deveria ser um pouco menor, considerando que o peso atômico do oxigênio é um pouco maior que a do carbono. No entanto, há relatos na literatura que a área de superfície específica do GO variou de 2 a 1000 m<sup>2</sup>/g. Estes valores muito menores do que o teórico se devem, principalmente devido a

aglomeração que acontece durante a secagem do óxido de grafeno (Sharma et al., 2021).

Existem diferentes formas de se nomear estruturas relacionadas ao grafeno e seus derivados. Esta nomenclatura está relacionada ao estado que sua estrutura se encontra e ao número de camadas que possui. O Quadro 1 mostra algumas classificações para os derivados do grafeno (MOURA, 2019).

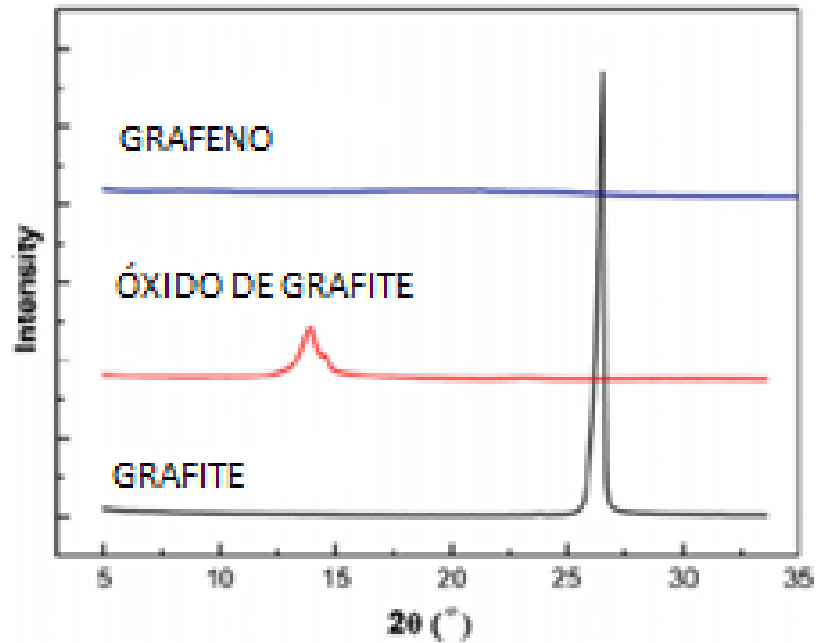
Quadro 1 - Classificações para diferentes tipos de derivados do grafeno

Classificação	Descrição
Grafeno	Nome utilizado para uma monocamada planar de átomos de carbono ligados em uma rede hexagonal 2D.
Grafeno Poucas Camadas	Composto de 2 a 5 camadas empilhadas.
Grafeno Multicamadas	Composto de 5 a 10 camadas empilhadas.
Óxido de grafeno	Grafeno com modificações químicas na estrutura superficial através da inserção de grupamentos oxigenados (hidroxilas, carbonilas e carboxilas, por exemplo).
Óxido de grafeno reduzido	Obtido quando realizada a redução do óxido de grafeno.

Fonte: Moura (2019).

Tendo em vista a diversidade na composição estrutural, o uso de algumas técnicas de caracterização se faz necessário para auxiliar pesquisadores na identificação e caracterização de qual estrutura estão realmente sintetizando ou modificando. Informações importantes relacionadas à microestrutura são obtidas quando se utiliza a técnica de difração de raios-X (DRX). Como pode-se observar na Figura 5, quando o grafeno está totalmente esfoliado em folhas individuais não há observação de um pico de difração, pois toda estrutura cristalina é destruída (LIMA, 2019).

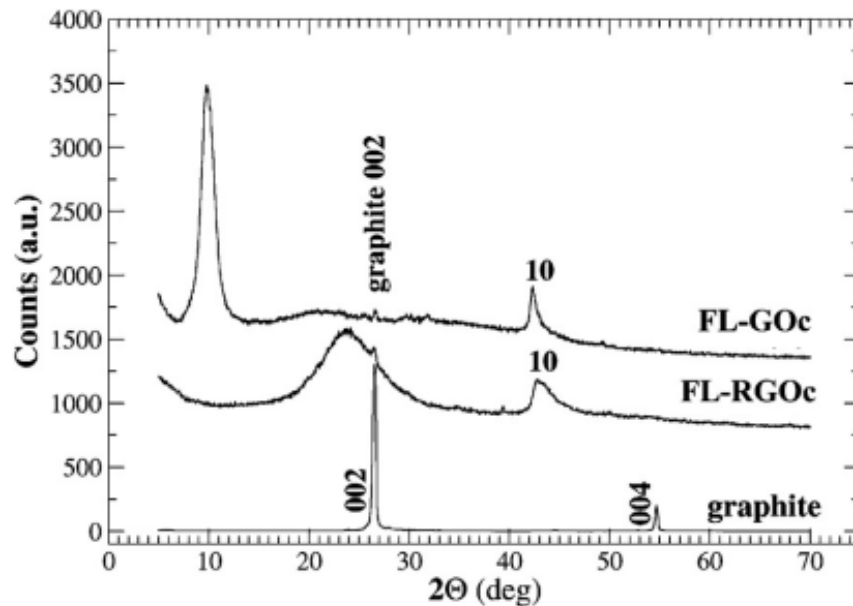
Figura 5 - Difração de raio-X para o grafite puro, óxido de grafite e grafeno esfoliado



Fonte: Lima (2019).

A difração de raios-X, foi utilizada por Stobinski *et al.* (2014), como método de caracterização onde, além de ser possível diferenciar o grafite do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido foi possível evidenciar a diferença de distanciamento que ocorre entre as camadas com base na distância entre os picos. Como demonstrado na Figura 6, a diferença no distanciamento das camadas entre o óxido de grafeno de poucas camadas comercial (FL-GOc) com pico em  $9,98^\circ$  e o óxido de grafeno reduzido de poucas camadas (FL-RGOc) com pico em  $23,76^\circ$  comparado com o grafite, deve-se a presença de grupos oxigenados na estrutura do FL-GOc que aumenta a distância basal entre as camadas.

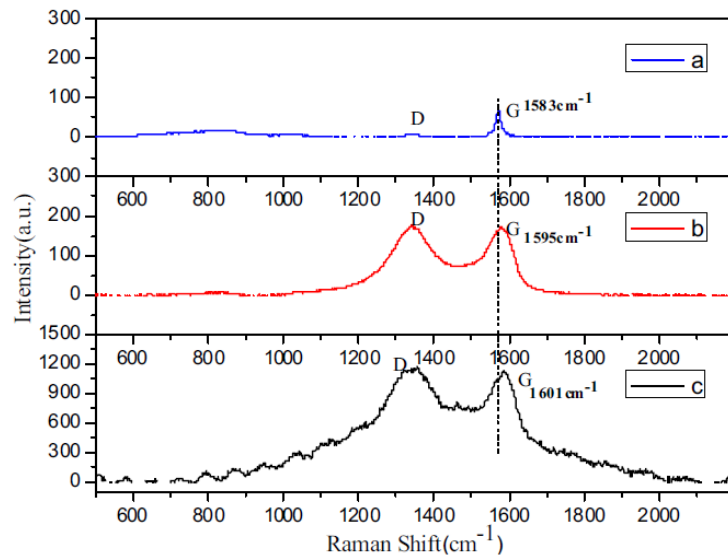
Figura 6 - Diferenciação do grafite, óxido de grafeno de poucas camadas e óxido de grafeno reduzido de poucas camadas por DRX



Fonte: Stobinski et al. (2014).

Por serem materiais carbonáceos, a espectroscopia Raman é outra técnica amplamente utilizada para caracterização e evidenciar as diferenças estruturais do grafite e seus derivados, grafeno e óxido de grafeno, por exemplo. Esta técnica baseia-se nas transições vibracionais e rotacionais de moléculas através da detecção de luz espalhada inelasticamente causada por uma radiação monocromática (HAACK, 2017). Dong e Liu (2016) avaliaram através do Raman o efeito da oxidação do grafite como material de partida para obtenção do óxido de grafeno. A Figura 7 apresenta o espectro Raman comparativo entre o grafite (Fig.7(a)), óxido de grafeno (Fig.7(b)) e o óxido de grafeno funcionalizado (Fig.7(c)). O autor também descreve a relação de proporcionalidade das bandas D e G como comparação para determinação do grau de desordem na estrutura do grafite após ser convertido em óxido de grafeno.

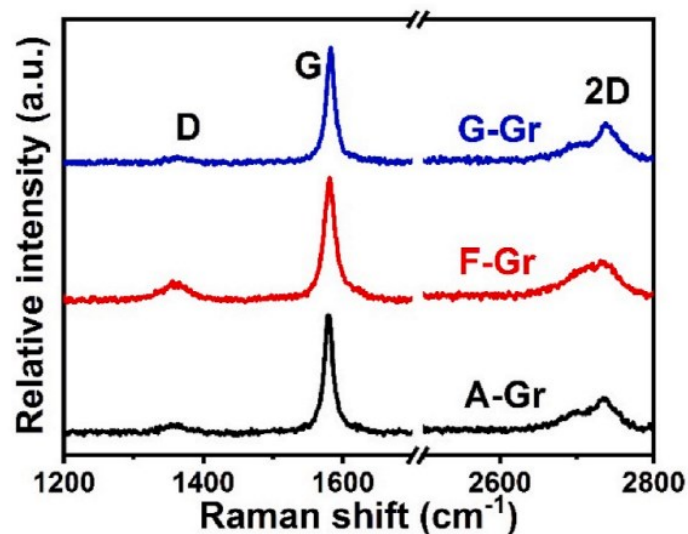
Figura 7 - Espectro Raman comparativo entre o grafite, óxido de grafeno e o óxido de grafeno funcionalizado



Fonte: Dong e Liu (2016)

BYCHKO *et al.* (2022) utilizou a esta técnica em seu trabalho onde estudou as diferenças estruturais e funcionalidades do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido obtidos do grafite com vários graus de grafitação. A Figura 8 apresenta a sobreposição dos espectros Raman para diferentes amostras de grafite comercial com diferente tamanhos de partícula utilizados em seu trabalho.

Figura 8 - Sobreposição dos espectros Raman para diferentes amostras de grafite comercial



Fonte: Bychko (2022).

Por apresentar alta sensibilidade quanto a mudanças estruturais torna-se uma ferramenta de grande interesse para a identificação dos alótropos do carbono. As bandas são identificadas de acordo com o tipo de ligação e são conhecidas como banda D, banda G, banda D' e banda 2D (ou G') (LIMA, 2019). O quadro 2 apresenta a descrição de cada banda apresentada em uma análise Raman para caracterização do grafeno e seus derivados.

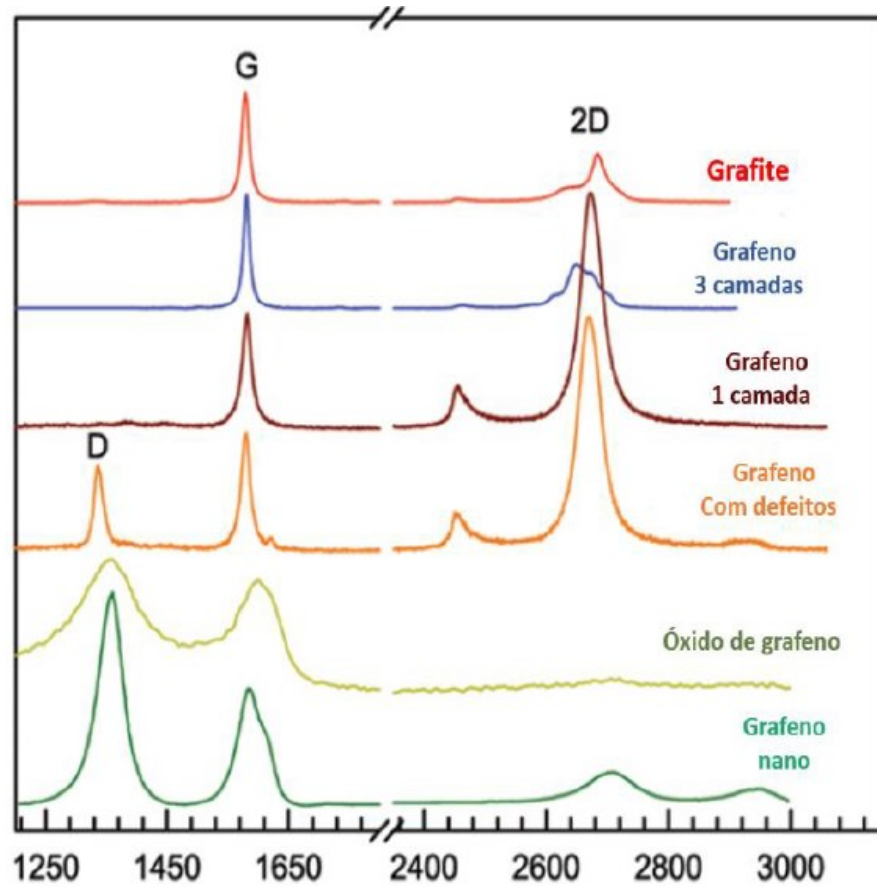
Quadro 2 – Bandas Raman utilizadas para caracterização de grafeno e derivados

Banda	Deslocamento Raman	Observações
D	1330- 1340 $\text{cm}^{-1}$	Banda de desordem, defeito ou ainda banda do diamante podendo representar ligações $\text{sp}^3$ (configuração tetragonal) ou desordens nas ligações de hibridização $\text{sp}^2$ (configurações de borda para o grafeno)
G	1580 $\text{cm}^{-1}$	Banda do grafite ou banda tangencial, refere-se às ligações $\text{sp}^2$ entre carbonos na configuração planar.
D'	1620 $\text{cm}^{-1}$	Desordem ou defeitos na estrutura.
2D	2700 $\text{cm}^{-1}$	Utilizada para a identificação de grafeno ou camadas de grafeno. É o pico mais intenso para espectros Raman de grafeno. Ela é de forma simétrica e resulta do espalhamento de um elétron por dois fônons.

Fonte: Lima (2019)

Quando comparamos grafeno e óxido de grafeno através da espectroscopia Raman espera-se observar uma diferença significativa principalmente entre a intensidade das bandas D, 2D e G. A Figura 9 evidencia a diferença no deslocamento das bandas observadas para o grafite, diferentes tipos de grafeno e óxido de grafeno (ALMEIDA, 2021).

Figura 9 - Diferença no deslocamento das bandas observadas para o grafite, grafeno e óxido de grafeno



Fonte: Almeida (2021)

Observa-se que a banda 2D característica para grafeno praticamente desaparece na curva que representa o óxido de grafeno, isso ocorre devido a destruição da organização da superfície devido a presença de grupos funcionais oxigenados. Quando se obter o grafeno monocamada há um incremento significativo na intensidade da banda 2D e quando o grafeno apresenta defeitos em sua estrutura assim como no óxido de grafeno há o surgimento da banda D.

### 3.3 GRAFENO E ÓXIDO DE GRAFENO: OBTENÇÃO

Inúmeros métodos de obtenção do grafeno e óxido de têm sido desenvolvidos e largamente empregados, os quais podem ser divididos em duas categorias distintas que são *bottom-up* e *top-down*. As metodologias classificadas como *bottom-up* baseiam-se em reações químicas com moléculas que servem como blocos de construção para formação de ligações covalentes 2D. Nesta metodologia obtém-se



primeiro o grafeno, que pode ser transformado em óxido de grafeno através de reações de oxidação. As metodologias classificadas como *top-down* baseiam-se na esfoliação do grafite e mostram-se mais atrativas por serem mais econômicas e possibilitarem mais facilmente a produção em larga escala e (YI; SHEN, 2015). Nestas duas técnicas o óxido de grafeno é obtido através da exposição à fortes agentes oxidantes que são capazes de inserir grupamentos oxigenados em sua estrutura.

Os três métodos *top-down* mais utilizados para a produção do grafeno são a esfoliação mecânica, esfoliação em fase líquida e esfoliação química. A esfoliação mecânica consiste na remoção de camadas únicas de grafeno a partir do grafite através da utilização de fitas adesivas que conseguem romper as interações de Van der Waals entre as camadas, sem que haja o rompimento de ligações covalentes entre os carbonos no plano. Este método foi um dos primeiros métodos desenvolvidos e embora, possa parecer simples, torna-se muito complexo do ponto de vista de controle e certificação do número de camadas que são obtidas, sendo mais comum a obtenção de nanoplacas de grafeno.

A esfoliação em fase líquida baseia-se na utilização do grafite em pó que é submetido a um processo mecânico com alta taxa de cisalhamento e sonicação na presença de um solvente adequado. Diferentes *grades* de grafeno são separadas por gravidade e caracterizados de acordo com a quantidade majoritária de camadas. Após a esfoliação é feita a adição de agentes químicos para estabilizar as folhas de grafeno e evitar que se aglomerem novamente por atração de forças de Van der Waals (AMIRI *et al.*, 2018).

A esfoliação química se dá através da difusão de agentes químicos (moléculas, átomos e íons) entre as camadas, aumentando a distância e enfraquecendo ainda mais as interações entre elas. Após a exposição do grafite a ácidos fortes (Sulfúrico e Nítrico, por exemplo) sua estrutura interlamelar passa ser intercalada aumentando levemente o espaço entre as camadas, pois os agentes químicos passam a ocupar estes espaços. Através de um leve aquecimento obtém-se então o grafite expandido e a distância entre as camadas é ainda mais aumentada. Uma vez exposto a agentes oxidantes fortes, o grafite pode então sofrer oxidação em sua estrutura e se tornar o óxido de grafite. Esta oxidação é caracterizada pela presença de grupos funcionais oxigenados em sua estrutura superficial, tais como carbonilas, carboxilas, hidroxilas e grupamentos epóxi. A incorporação destes grupos oxigenados torna a superfície do

óxido de grafite hidrofílica (tornando possível dispersão em água), aumenta o espaçamento basal entre as camadas, porém, inevitavelmente destrói algumas estruturas hexagonais. A esfoliação do óxido de grafeno por ultrassom ou agitação mecânica gera então a obtenção das folhas ou placas de óxido de grafeno. A Figura 10 mostra o esquema de reação de oxidação e esfoliação para obtenção do óxido de grafeno (SOARES, 2019).

Figura 10 - Esquema de obtenção do óxido de grafeno por oxidação do grafite seguida de esfoliação mecânica



Fonte: Soares (2019).

A transformação do grafite em óxido de grafeno confere uma mudança radical nas propriedades elétricas deste material. O grafeno oxidado deixa de ter o caráter condutor e passa a ser um isolante elétrico, devido à alteração na hibridização  $sp^2$  em sua rede de ligação. Portanto, dependendo da aplicação final que se deseja, é necessária a realização de outro processo químico para que se reestabeleça a rede de ligações e o material volte a ser semelhante ao grafeno original. Este processo é chamado de redução química e o produto obtido é o óxido de grafeno reduzido. Esta denominação é necessária, visto que as diferenças estruturais entre o grafeno e óxido de grafeno reduzido podem ser significativas (DREYER *et al.*, 2010).

A escolha óxido de grafeno para preparação de nanocompositos poliméricos torna-se mais atrativo e eficiente, pois este possui grupos funcionais oxigenados ao longo de sua superfície, o que favorece a melhor interação com a matriz polimérica. Quando realizado o processo de polimerização por condensação, em alguns casos, ocorre a reação de grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas presentes no óxido de grafeno, com carboxilas ou hidroxilas presentes no polímero. Exemplo disso são polímeros do tipo poliimida, poliuretano, resina epóxi, polianilina e poli (álcool vinílico) (BAO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2020).

### 3.4. POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* E DISPERSÃO POR ULTRASSOM

Atualmente três métodos de preparação se destacam quando o objetivo é a obtenção de nanocompósitos poliméricos com grafeno ou óxido de grafeno: polimerização *in situ*, dispersão em solução e dispersão no estado fundido. Fu (2022) preparou um compósito com óxido de grafeno realizando a sonicação do óxido de grafeno água e utilizando a solução no balão de reação para conduzir a polimerização *in situ*, e observou que houve uma excelente dispersão do óxido de grafeno na matriz polimérica e uma forte interação de interfaces que aumentou o alongamento na ruptura em 10% com adição de 0,2% em peso de GO.

De forma similar Berber, Ucar e Sahinturk (2017) realizaram a síntese de um nanocompósito base água de óxido de grafeno de poucas camadas em poli (acrilato de n-butila-co-metacrilato de metila) utilizando a pré dispersão do óxido de grafeno em água e realizando a polimerização em emulsão *in situ* após a sonicação. Constatou-se em seus estudos que houve um aumento significativo na temperatura de transição vítrea, na estabilidade térmica e no módulo de Young com adição de 1% m de óxido de grafeno, além de obter um nanocompósito com dispersão estável.

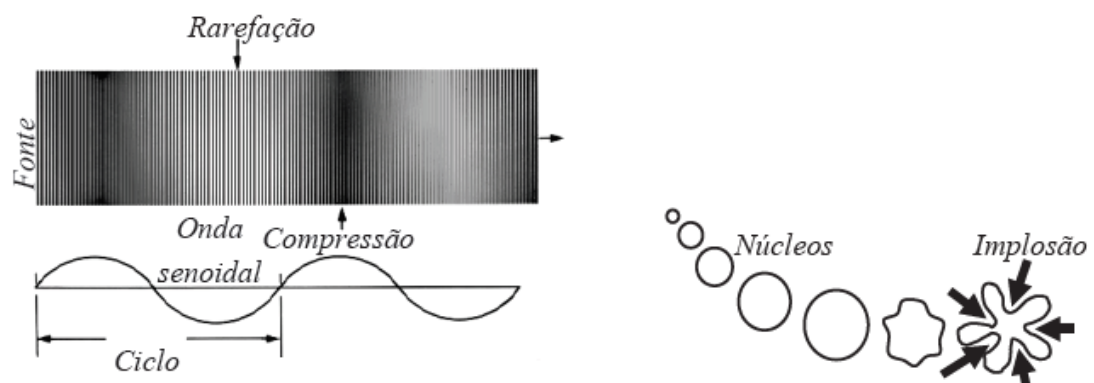
Estes trabalhos fornecem uma estratégia eficaz para a preparação de nanocompósitos poliméricos com óxido de grafeno onde o método de preparação baseado na polimerização *in situ*, que consiste em sintetizar o polímero na presença do óxido de grafeno previamente disperso no monômero, em um pré-polímero ou ainda em uma solução com solvente apropriado. A polimerização é conduzida em solução com adição de um iniciador adequado que através do aquecimento ou radiação irá iniciar a polimerização. Este método promove uma melhor dispersão das nanopartículas na matriz polimérica e conseqüentemente, uma maior interação entre o polímero e a carga que resultará em um material compósito com melhor interação interfacial. As principais vantagens deste método, quando comparado com os demais baseia-se principalmente na obtenção de forte interação entre a interface polímero/carga, na obtenção de polímeros de alta massa molecular (AMIRI *et al.*, 2018) e de compósitos com alta concentração de carga, possibilitando produzir *masterbatches*, e a redução na quantidade de solvente orgânico necessária, tornando-se um material menos agressivo para o meio ambiente (MAO; WANG, 2020).

O método de polimerização *in situ* tem sido explorado de duas formas diferentes, com relação à realização ou não uma etapa prévia de dispersão das

cargas. Alguns trabalhos divulgados têm explorado a adição do grafeno ou óxido de grafeno diretamente nos monômeros, fazendo com que o monômero se intercale entre as camadas do grafeno e através da polimerização favoreça a separação delas (POTTS *et al.*, 2011). Estudos demonstram que a fabricação de nanocompósitos acrílicos com óxido de grafeno via polimerização *in situ* podem conferir melhores propriedades mecânicas e térmicas com adição de 0,08% de óxido de grafeno, onde foi observado aumento na temperatura de degradação, maiores valores de dureza e resistência mecânica (DONG; LIU, 2016).

A dispersão do óxido de grafeno também é possível e tem sido muito explorada através da utilização de ultrassom. Em fluidos líquidos o fenômeno de cavitação acústica baseia-se na formação e implosão de microbolhas de vapor do próprio fluido como resultado de sucessivos processos de expansão (pressão negativa) e compressão (pressão positiva), isso ocorre quando a amplitude de pressão em microrregiões atinge energia suficiente para ultrapassar a resistência à ruptura do líquido nas regiões expansão (BARROS *et al.*, 2019). A Figura 11 exemplifica o fenômeno de compressão e expansão (rarefação) causado pelo ultrassom e o efeito na formação de microbolhas até seu colapso.

Figura 11 - Esquema representativo das ondas de ultrassom no processo de formação e colapso de microbolhas

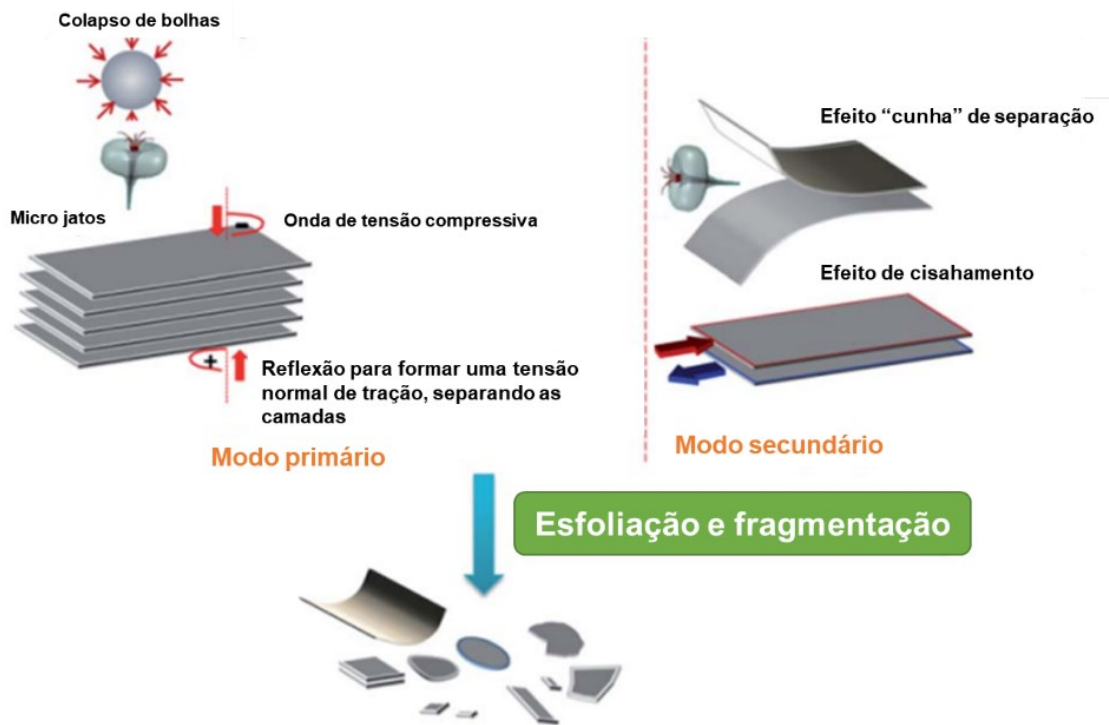


Fonte: Barros et al. (2019).

A sonicação tem se mostrado um excelente método para esfoliação em fase líquida do óxido de grafeno (YI; SHEN, 2015). A escolha dos parâmetros de sonicação (amplitude e frequência) deve ser realizada de forma criteriosa e influencia diretamente na morfologia das folhas de óxido de grafeno que serão obtidas. Devido à alta taxa de cisalhamento, resultante da forte compressão e expansão no meio, as

nanopartículas podem sofrer tanto a esfoliação como também a fragmentação (o que não é desejado visto que causa imperfeições nas bordas), dependendo da intensidade da energia aplicada. A Figura 12 apresenta um esquema do modo como as microbolhas formadas atuam sobre as nanopartículas de óxido de grafeno causando a esfoliação e/ou fragmentação (MOURA; VALERA, 2016). A escolha do solvente para realização da esfoliação do grafeno em fase líquida é fundamental para que se obtenham folhas isoladas, suspensas e que resistam a atração e não voltem a se aglomerar. Para isso a interação solvente-grafeno deve ser no mínimo parecida à existente entre as camadas de grafeno empilhadas. Assim, são considerados bons solventes para essa aplicação aqueles que possuem tensão superficial de aproximadamente  $40 \text{ mJ/m}^2$  (HERNANDEZ *et al.*, 2008).

Figura 12 - Esquema representativo do mecanismo de esfoliação



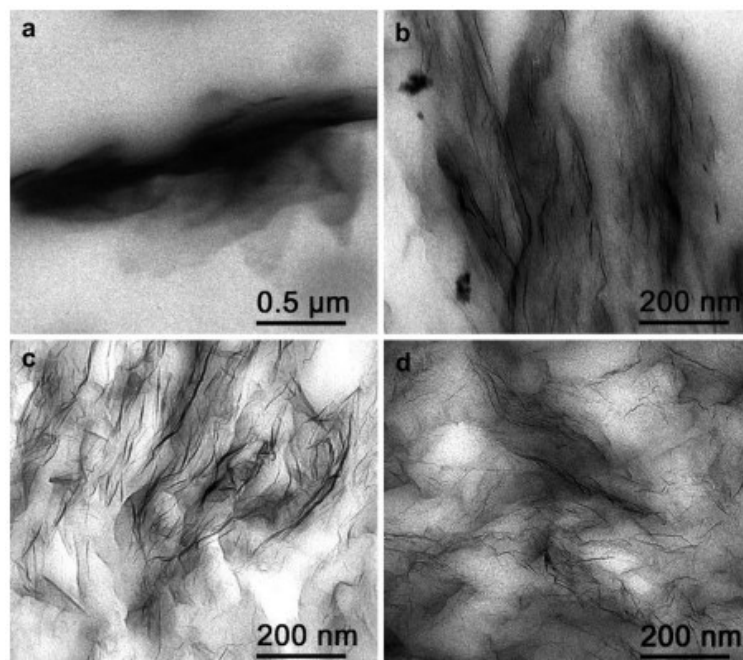
Fonte: Yi e Shen (2015).

Devido à baixa pressão entre as camadas de grafite, é difícil mantê-las separadas e estáveis nessas condições, por isso é importante selecionar um solvente com tensão superficial semelhante a energia das camadas de grafeno empilhadas e, se necessário, fazer uso de surfactantes para aumentar a estabilidade da espécie em solução. Estudos encontrados na literatura mostram que a obtenção de grafeno livre

de defeitos por esfoliação líquida é possível utilizando os solventes polares NMP e DMF (AMIRI *et al.*, 2018).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são técnicas que auxiliam na caracterização da estrutura de nanocompósitos. Através da avaliação de micrografias é possível avaliar a dispersão do óxido de grafeno na matriz polimérica. Kim, Miura e Macosko (2010) demonstraram, através da análise de MET, a diferença na estrutura resultante de diferentes métodos de adição do óxido de grafeno na matriz polimérica. A Figura 13 evidencia a eficiência da esfoliação na dispersão da carga na matriz polimérica (KIM; MIURA; MACOSKO, 2010). Em (a) tem-se uma imagem de um aglomerado que corresponde ao grafite com camadas empilhadas e não esfoliadas, em (b) observa-se o distanciamento entre as folhas de óxido de grafeno utilizando o método de expansão térmica, em (c) observa-se uma melhor esfoliação ao combinar a técnica de expansão térmica e agitação mecânica que diminui consideravelmente as regiões de aglomerados empilhados e em (d) verifica-se que a combinação da polimerização *in situ* neste estudo otimizou a esfoliação e separação das folhas de óxido de grafeno.

Figura 13 - Micrografias obtidas por MET diferenciando a eficiência na dispersão do óxido de grafeno na matriz de poliuretano

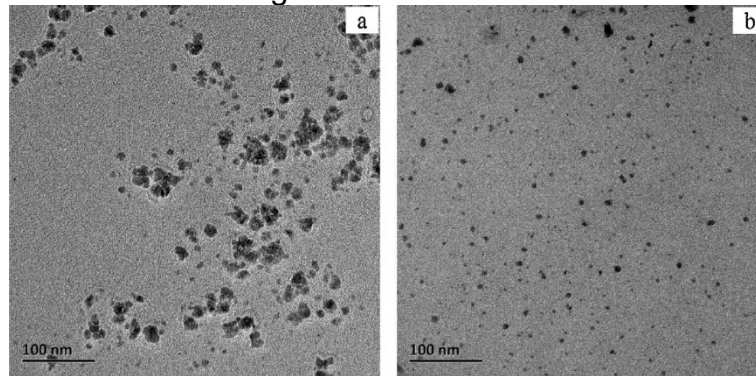


(a) grafite não esfoliado empilhado; (b) óxido de grafeno termicamente expandido; (c) compósito com óxido de grafeno termicamente expandido obtido por mistura mecânica em solução; (d) compósito com óxido de grafeno termicamente expandido obtido por polimerização *in situ*

Fonte: Kim, Miura e Macosko (2010).

Dong e Liu (2016) utilizou desta técnica e seu estudo para avaliar a morfologia e comparar a dispersão de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno funcionalizado (FGO) em resina acrílica. A Figura 14 apresenta a comparação da dispersão e esfoliação do GO e FGO.

Figura 14 - Micrografias obtidas por MET diferenciando a eficiência na dispersão do óxido de grafeno em resina acrílica

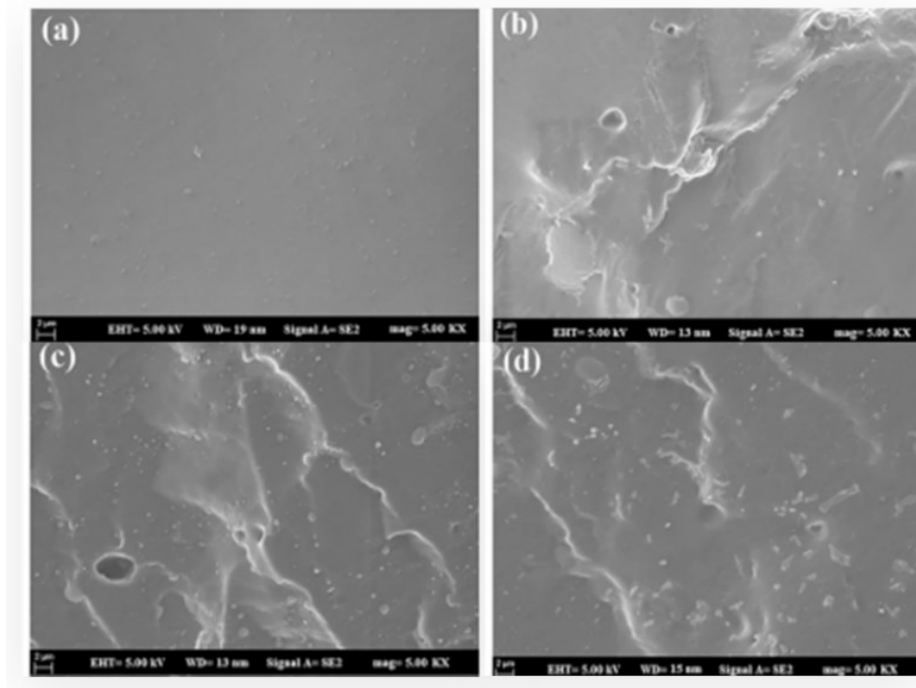


Nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno (a) e nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno funcionalizado

Fonte: DONG (2016).

Berber, Ucar e Sahinturk (2017) utilizaram a MEV para determinar as mudanças na morfologia de nanocompósitos de óxido de grafeno de poucas camadas em Poli (MMA-co-BuA), conforme demonstrado na Figura 15. A análise foi realizada na seção transversal da fratura frágil obtida por congelamento, onde foi possível avaliar a dispersão das nanopartículas de óxido de grafeno na matriz polimérica e o efeito do aumento da concentração de óxido de grafeno na morfologia. Em (a) temos a matriz polimérica pura sem adição do óxido de grafeno, em (b) temos o efeito da adição de 0,3%*m* de óxido de grafeno, em (c) o efeito da adição de 0,7%*m* de óxido de grafeno e em (d) 1,0%*m* de óxido de grafeno. Fica perceptível que conforme a concentração do óxido de grafeno aumenta há um incremento na quantidade de partículas e aglomerados na matriz polimérica.

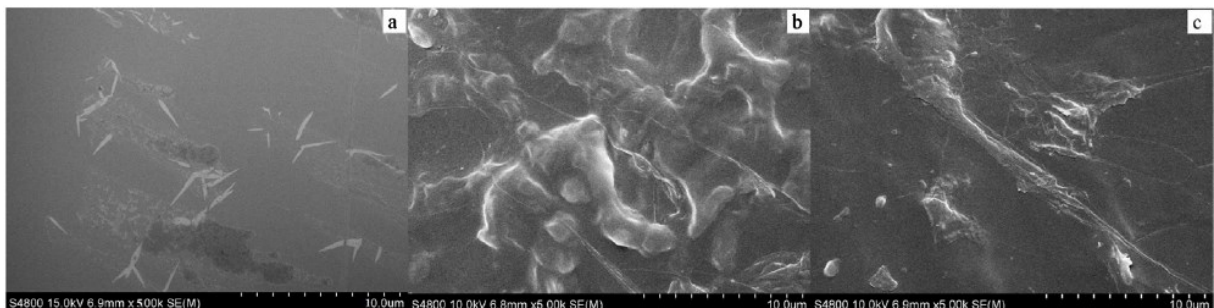
Figura 15 - Mudanças na morfologia de nanocompósitos de óxido de grafeno



Fonte: Berber, Ucar e Sahinturk (2017).

Conforme apresentado na Figura 16 DONG (2016) também caracterizou a morfologia do nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado. Em (a) observa-se a matriz polimérica pura, em (b) e (c) as alterações morfológicas com a inclusão do óxido de grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado respectivamente.

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura de nanocompósito de resina acrílica com óxido de grafeno e óxido de grafeno funcionalizado



Fonte: Dong e Liu (2016).



### 3.5. RESINAS ACRÍLICAS: CONSIDERAÇÕES GERAIS E MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO

Polímeros acrílicos são conhecidos por sua excelente resistência e rigidez, são facilmente fabricados, possuem elevada compatibilidade com solventes e maior capacidade de colagem com adesivos. A incorporação de grafeno ou seus derivados em polímeros acrílicos pode conferir melhores propriedades mecânicas e térmicas (TRIVEDI; RACHCHH, 2022).

Historicamente, o termo resina é oriundo e faz alusão ao estado físico da resina natural (breu), podem ser classificadas como polímeros ou oligômeros dependendo da massa molecular e são utilizadas como ligantes para revestimentos. (FAZENDA, 2009) Dependendo da temperatura podem ser duras, rígidas ou flexíveis. Esta alteração de propriedades está relacionada à capacidade das cadeias poliméricas da fase amorfa adquirirem mobilidade e por consequência, mudarem de conformação e é definida como temperatura de transição vítrea (CANEVAROLO JR, 2006). Estes ligantes são as responsáveis pela formação de filmes em sistemas de revestimentos, pela umectação de pigmentos e pela propriedade de adesão do revestimento ao substrato (FAZENDA, 2009).

As resinas acrílicas são polímeros derivados de ésteres dos ácidos acrílico e metacrílico. Os monômeros (ésteres) derivados destes ácidos são classificados por analogia de acrilatos e metacrilatos. A Figura 17 apresenta a fórmula estrutural do ácido acrílico e metacrílico (POTH *et al.*, 2011).

Figura 17 - Ester de ácido acrílico e ácido metacrílico



Fonte: Poth *et al.* (2011).

Embora tenham estruturas similares, a presença do radical metila adjacente à dupla ligação confere reatividade e propriedades bastante diferentes aos polímeros. É muito comum nas formulações de resinas acrílicas se utilizar uma mistura de diferentes ésteres destes ácidos, pois a estrutura química do radical (estrutura

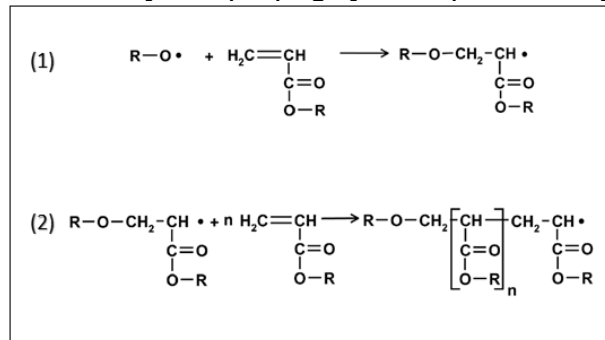
representada pela letra R na Figura 17) será responsável pela propriedade final que o polímero irá exibir (POTH *et al.*, 2011).

As resinas acrílicas podem ser classificadas e divididas em dois grupos, dependendo do tipo de polímero obtido após a polimerização. Os poliacrilatos são polímeros obtidos através da abertura da ligação dupla presente nos ésteres acrílicos ou metacrílicos, que podem ser obtidos de duas maneiras: através de polimerização em solução ou através de polimerização em emulsão. Os ésteres derivados de ácido acrílico ou metacrílico são os monômeros para a obtenção dos polímeros, enquanto os demais reagentes, que também podem formar polímeros em conjuntos com os ésteres de ácido acrílico e metacrílico são chamados de co-monômeros. O segundo grupo são as resinas acrílicas reativas, onde os ésteres são incorporados no polímero através de uma reação de adição ou condensação, resultando em um polímero com uma dupla ligação livre para uma posterior reação de polimerização, iniciadas por radiação de alta energia (por exemplo, radiação UV) (POTH *et al.*, 2011).

O mais comum e importante mecanismo de polimerização usado para sintetizar resinas acrílicas é o realizado através de radicais livres. Um composto denominado iniciador é responsável pela geração de radicais livres através da decomposição com o aumento da temperatura. Os radicais livres possuem um elétron livre que ataca os elétrons da ligação  $\pi$  presente na dupla ligação dos monômeros ou co-monômeros (ODIAN, 2004).

A reação de polimerização é dividida em três estágios: iniciação, propagação e terminação. A iniciação ocorre após a decomposição térmica de um iniciador que gera os radicais livres. Estes radicais atacam a ligação  $\pi$  do monômero formando uma ligação simples ( $sp^3$ ) entre o radical e o monômero, que por sua vez fica com um elétron livre para atacar outra ligação  $\pi$ . A propagação é a etapa mais longa e ocorre repetidamente enquanto houver monômeros livres disponíveis no meio reacional. Durante o processo de polimerização, iniciação e propagação ocorrem simultaneamente por um determinado período. A Figura 18 apresenta os estágios de iniciação e propagação da polimerização (ODIAN, 2004).

Figura 18 - Estágios de iniciação e propagação da polimerização da resina acrílica

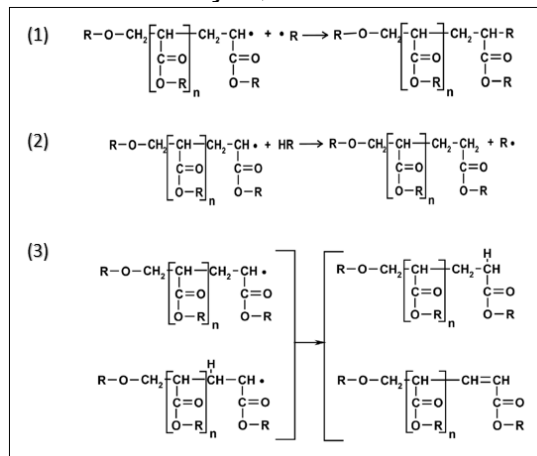


Fonte: Odian (2004).

(1) Reação de Iniciação; (2) Reação de Propagação.

Na etapa de terminação ocorre o fim da propagação, quando dois radicais livres se encontram e interrompem o processo de polimerização. Esta etapa pode ocorrer de três formas diferentes, recombinação, transferência de cadeia ou desproporção, como demonstrado na Figura 19 (ODIAN, 2004).

Figura 19 - Estágios de recombinação, transferência de cadeia e desproporção



Fonte: Odian (2004).

(1) Reação de terminação por recombinação; (2) Reação de terminação por transferência de cadeia; (3) Reação de terminação por desproporção.

As resinas acrílicas, como dito anteriormente, são muito utilizadas para fabricação de revestimentos, tais como, tintas e vernizes. Estes revestimentos buscam oferecer propriedades protetivas e de estética ao substrato em que é aplicada. A utilização de nanocargas, como o grafeno ou óxido de grafeno, tem sido explorada na obtenção de compósitos onde se utilizam resinas acrílicas como matriz. Desta forma, conhecer as características e propriedades desses materiais é fundamental para que se consiga melhorar a interação entre carga e matriz.

Dong e Liu (2016) prepararam resinas acrílicas combinando a técnica de ultrassom para dispersão de óxido de grafeno modificado e polimerização *in situ*. Neste trabalho verificou que com 0,08%*m* de óxido de grafeno houve uma forte interação entre a carga e a matriz, com aumento na estabilidade térmica, hidrofobicidade, propriedades mecânicas acentuadas, devido à capacidade de aumento de transferência de carga. Observou-se também que para quantidades acima de 0,08%*m* observou-se um efeito negativo na adesão da resina no substrato havendo perda de aderência.

Estudos baseados em materiais bidimensionais como grafeno, óxido de grafeno e nitreto de boro revelam que ao realizar a esfoliação destes materiais utilizando ultrassom favorece a obtenção de melhor desempenho para proteção anticorrosiva em revestimentos (ZHANG *et al.*, 2022).

A combinação das técnicas de polimerização *in situ* e ultrassom também tem sido exploradas na síntese de hidrogéis com óxido de grafeno. A incorporação do óxido de grafeno contribuiu para a formação de uma estrutura porosa e melhorou a estabilidade térmica e a capacidade de adsorção dos hidrogéis, tornando este material possível candidato para atuadores inteligentes na liberação de drogas (DAI *et al.*, 2019).

Nanocompósitos de resina acrílica com óxido de grafeno de poucas camadas foram sintetizados pelo método de polimerização por emulsão *in situ*, variando-se a concentração de óxido de grafeno de 0,3 a 1,5%*m*. Quando comparado com a matriz polimérica pura, o módulo de Young do nanocompósito com 0,3%*m* de óxido de grafeno diminuiu devido baixa interação carga/matriz. Após aumentar a concentração para valores acima de 1%*m* observou-se aumento considerável no módulo de Young chegando a atingir 53% de incremento. Observa-se que os resultados podem variar significativamente de acordo com a concentração da carga, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea que apresentou incremento com o aumento da concentração. Os nanocompósitos também apresentaram boa estabilidade mesmo por longo período de tempo o que mostra uma boa interação entre nanocargas e matriz polimérica. A estabilidade coloidal das partículas de polímero aumentou de -44 mV a -85 mV pela incorporação de 1%*m* de óxido de grafeno de poucas camadas (BERBER; UCAR; SAHINTURK, 2017).

### 3.6. EFEITO DE ESTABILIZAÇÃO DA DISPERSÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO

Estudos mostram que N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-ciclo-2-pirrolidona, dimetilformamida (DMF) e álcool isopropílico (IPA) são ótimos solventes para obter dispersões estáveis de materiais bidimensionais (como o óxido de grafeno por exemplo) (CLAUDIA BACKES). Ajay Chouhan também verificou que dispersar o óxido de grafeno nestes solventes oferecia uma dispersabilidade mais duradora devido o elevado momento de dipolo elétrico, no entanto outros parâmetros além da polaridade são relevantes para obter melhores dispersabilidades, tais como tensão superficial e parâmetro de solubilidade de Hansen e Hildebrand. A existência de grupos oxigenados na estrutura do óxido de grafeno contribui para um aumento significativo na energia de superfície quando comparado com o óxido de grafeno reduzido.

Quando avaliada através da molhabilidade e ângulo de contato o óxido de grafeno apresentou tensão superficial na ordem de 62 mN/m enquanto que o óxido de grafeno reduzido apresentou 46 mN/m. Desta forma solventes com tensão superficial próxima de 62 mN/m são melhores candidatos para obter dispersões mais estáveis do óxido de grafeno. Os parâmetros de solubilidade da Hansen e Hildebrand para o óxido de grafeno são respectivamente  $\delta_D \sim 17.1 \text{ MPa}^{1/2}$ ,  $\delta_P \sim 10 \text{ MPa}^{1/2}$ ,  $\delta_H \sim 15.7 \text{ MPa}^{1/2}$  e  $\delta_T \sim 25.4 \text{ MPa}^{1/2}$  (Dimitrios Konios).

O quadro 3 apresenta alguns solventes e os valores de momento de dipolo, tensão superficial, parâmetro de hildebrand e parâmetros de Hansen. Observa-se que a NMP é o solvente que apresenta parâmetros mais próximos do óxido de grafeno.

Quadro 3 – Comparativo entre parâmetros de solubilidade de solventes e do óxido de grafeno

n.e.\*: não encontrado

	Momento de dipolo	Tensão superficial (mN/m)	Parâmetro de Hildebrand (MPa <sup>1/2</sup> )	Parâmetro de Hansen (MPa <sup>1/2</sup> )		
				$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$
Óxido de Grafeno	n.e.	62,0	25,4	17,1	10	15,7
Água Deionizada	1,8	72,8	47,8	12,3	31,3	34,2
Butilglicol	2,1	26,1	19,4	16,0	5,1	12,3
NMP	4,1	40,1	23,0	18,0	12,3	7,2
DMF	0	37,1	24,9	17,4	13,7	11,3
Estireno	0	32,3	19,0	18,6	1,0	4,1
n-Vinil-Pirrolidona	n.e.*	n.e.*	n.e.*	17,9	8,4	6,3

Fonte: Lima (2019)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. MATERIAIS

#### 4.1.1. Reagentes

Devido sigilo industrial, os fabricantes dos reagentes utilizados na síntese das resinas não serão divulgados. A pureza mínima de todos os reagentes utilizados foi de 98,5%. Os monômeros utilizados foram: estireno, metacrilato de metila, acrilato de butila, ácido acrílico e n-vinil-pirrolidona. O solvente utilizado foi o éter butílico (butil glicol). O peróxido utilizado foi o di-terc-butil peróxido (DTBP).

A Tabela 1 apresenta as características do óxido de grafeno utilizado neste trabalho:

Tabela 1 - Características do óxido de grafeno

<b>Característica</b>	<b>Especificação</b>
<b>Número de folhas (unidades)</b>	10 – 30
<b>Dimensão lateral (µm)</b>	< 2
<b>Área superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>	270 – 350

Fonte: Fornecedor<sup>1</sup>

#### 4.1.2. Formulação das resinas acrílicas com óxido de grafeno

As quantidades de cada monômero utilizado para síntese das resinas acrílicas não serão divulgadas devido à sigilo industrial. Para realização deste trabalho as concentrações de óxido de grafeno foram expressas em porcentagem em massa (%m) e definidas em relação ao total da fórmula da resina conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Formulações das resinas com diferentes concentrações de óxido de grafeno

<b>Componente</b>	<b>Quantidade (%)</b>				
<b>Monômeros</b>	55,000	55,000	55,000	55,000	55,000
<b>Iniciador</b>	1,500	1,500	1,500	1,500	1,500
<b>Óxido de Grafeno</b>	<b>0,001</b>	<b>0,005</b>	<b>0,010</b>	<b>0,100</b>	<b>0,300</b>
<b>Éter Butílico</b>	43,499	43,495	43,490	43,400	43,200
<b>Total</b>	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000

Fonte: elaborado pelos autores (2023).

<sup>1</sup> O óxido de grafeno foi obtido comercialmente e, devido sigilo industrial, o nome do fabricante não será divulgado

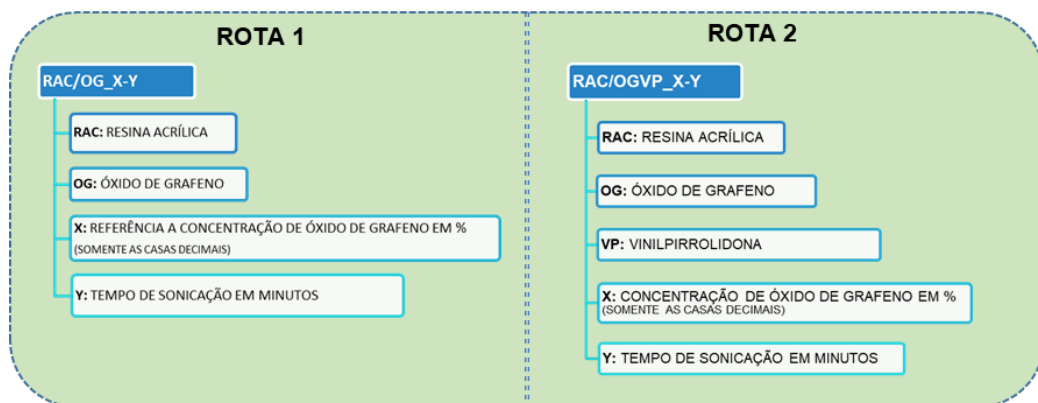
## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1 Planejamento e identificação das resinas acrílicas

O planejamento deste trabalho previa inicialmente a síntese de 9 resinas conforme demonstrado na rota 1 do fluxograma 1. Com o avanço dos estudos mais cinco amostras foram incluídas totalizando 14 amostras. Todas as resinas foram sintetizadas conforme o mecanismos de polimerização demonstrados nas Figuras 18 e 19 da revisão bibliográfica. Diferentemente das demais, nestas 5 últimas resinas a dispersão do óxido de grafeno foi realizada no monômero N-Vinil-Pirrolidona e para este grupo de resinas denominou-se uma segunda rota (rota 2 do fluxograma 1). Tal decisão deve-se a observação da similaridade estrutural do monômero N-Vinil-Pirrolidona com a N-Metil-Pirrolidona, solvente este que Paredes et al., (2008) e Backes et al., (2017) destacam, entre outros, como excelente alternativa para obtenção de dispersões estáveis de óxido de grafeno e outros materiais bidimensionais por um longo período.

A Figura 21 apresenta a codificação adotada para identificar as resinas em cada rota onde a principal diferença se deu pelo meio em que o óxido de grafeno foi disperso.

Figura 21 - Gabarito para identificação das amostras da rota 1 e 2



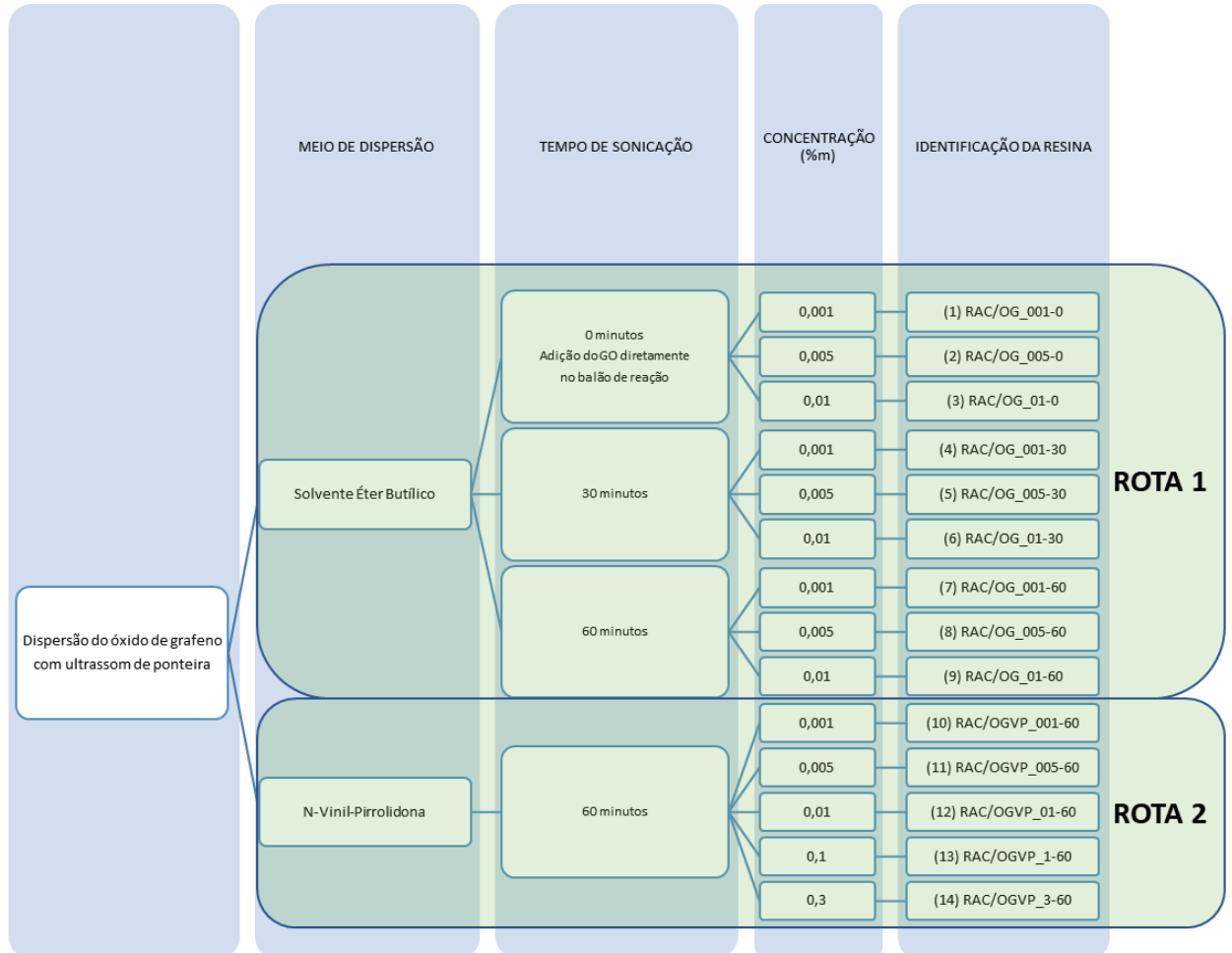
Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Na rota 1, através da combinação da polimerização *in situ* com a dispersão por ultrassom buscou-se definir os melhores parâmetros de tempo de sonicação e a melhor concentração para se obter uma dispersão estável do óxido de grafeno na resina acrílica.

Na rota 2, com os parâmetros de tempo e concentração definidos, buscou-se avaliar uma nova composição de monômeros e mudar o meio de dispersão do óxido de grafeno. Visando reduzir o número de amostras, adotou-se somente o tempo de 60 minutos de sonicação e a dispersão de óxido de grafeno por ultrassom foi realizada

no monômero N-Vinil-Pirrolidona. O Fluxograma 1 tem por objetivo resumir e explicar as etapas que foram seguidas para obtenção das resinas acrílicas com óxido de grafeno.

Fluxograma 1 - Etapas para obtenção das resinas acrílicas com óxido de grafeno



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

A escolha das concentrações de óxido de grafeno utilizadas neste trabalho, foram realizadas com base no elevado custo do óxido de grafeno e com intensão de otimizar a relação concentração x ganho de propriedades. Além das resinas descritas, também foram sintetizadas as resinas puras (sem adição de óxido de grafeno) nas mesmas condições de polimerização para ter como referência nos ensaios de caracterização.



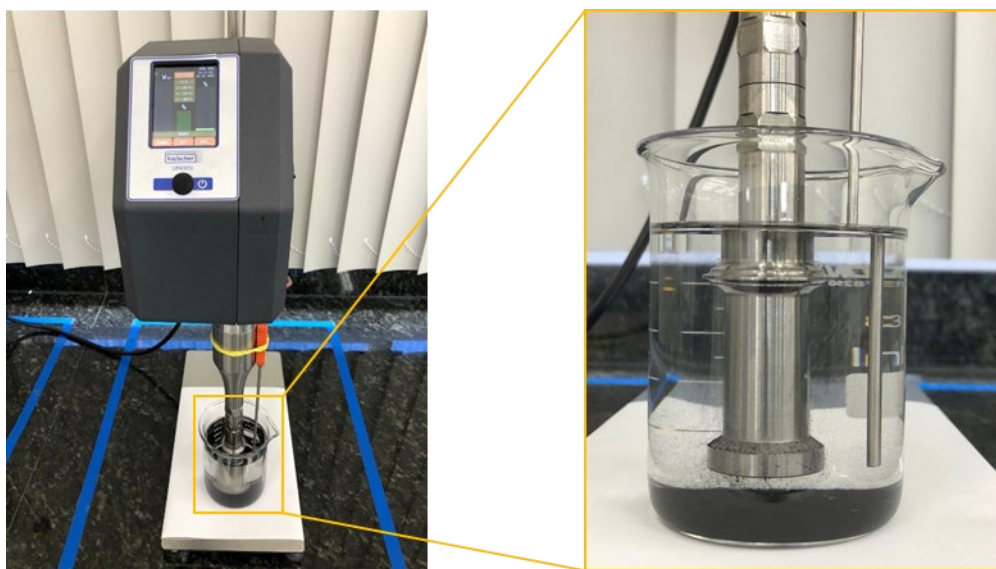
#### 4.2.2. Rota 1 - Dispersão do Óxido de Grafeno com Ultrassom de ponteira em Éter Butílico

Para as resinas de 1 a 3 não foi utilizado sonicação, sendo que o óxido de grafeno foi adicionado diretamente à carga de solvente inicial (éter butílico) do balão de reação. Nestas resinas foi avaliado o efeito isolado da polimerização *in situ* na dispersão e estabilidade do óxido de grafeno.

Para as resinas de 4 a 9, a primeira etapa antes da polimerização *in situ* consistiu na sonicação do óxido de grafeno no solvente éter butílico visando a sua dispersão e esfoliação. Para isso foi utilizado um ultrassom de ponteira da marca Hielscher modelo UP400St em condições de frequência e amplitude previamente selecionada. Dados específicos da sonicação não serão divulgados por se tratar de sigilo industrial.

Conforme demonstrado na Figura 22, adicionou-se o óxido de grafeno em um béquer de vidro com o éter butílico e após inserir a ponteira do ultrassom realizou-se a dispersão conforme o tempo pré-definido para cada resina.

Figura 22 – Dispersão do óxido de grafeno em éter butílico com ultrassom



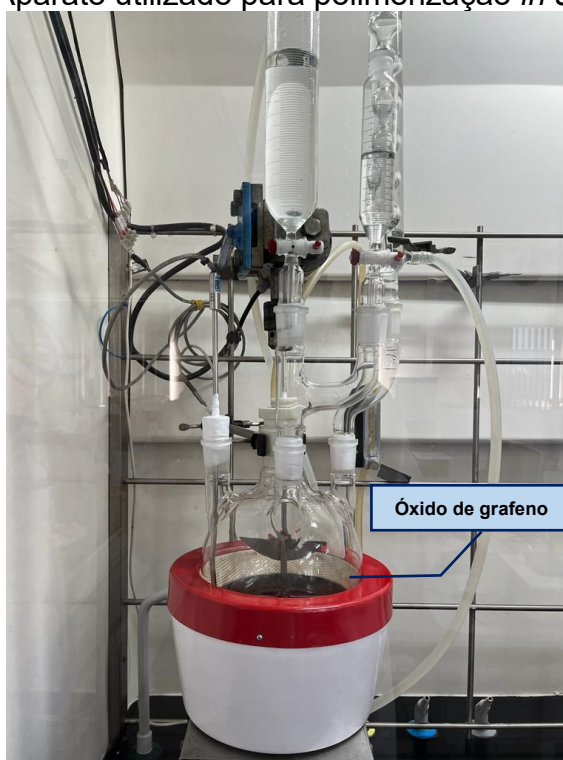
Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Após a dispersão esta solução foi adicionada ao restante do solvente da fórmula no balão de reação e seguimos para etapa da polimerização *in situ*.

#### 4.2.3. Rota 1 - Polimerização *in situ* da resina acrílica na presença de óxido de grafeno

Para a síntese das resinas acrílicas da rota 1 foi utilizado um balão de vidro com fundo redondo com capacidade de 3 litros com 4 bocas verticais paralelas (1 boca para conexão de condensador de bolas para refluxo, um boca para inserção de sensor de temperatura da massa - tipo PT100, uma boca para alimentação da solução de monômeros e iniciador, uma boca para injeção de nitrogênio para inertização do sistema), um motor elétrico com mandril, uma hélice de agitação, manta aquecedora, garras para sustentação e fixação do sistema e plataforma elevatória. Conforme demonstrado na Figura 23, a dispersão de óxido de grafeno em éter butílico foi adicionada dentro do balão de reação e a polimerização foi conduzida através da adição simultânea e controlada da solução de monômeros e do iniciador em funis individuais.

Figura 23 - Aparato utilizado para polimerização *in situ* na Rota 1



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

A polimerização foi realizada sob agitação e temperatura constante. A adição da solução de monômeros e iniciador foi feita em um intervalo de tempo pré-definido, e ambas de forma simultânea e contínua. Por motivo de sigilo industrial, não serão divulgados detalhes como temperatura de processo e tempo de adição dos reagentes.

#### **4.2.4. Avaliação da estabilidade da dispersão do Óxido de Grafeno após a síntese das resinas da Rota 1**

Para avaliar a estabilidade das resinas adicionou-se 13 gramas de cada resina em tubos Falcon que permaneceram na posição vertical por 60 dias a temperatura ambiente (25 °C).

#### **4.2.5. Avaliação da eficiência da dispersão do Óxido de Grafeno na matriz polimérica com relação ao tempo de sonicação através de microscopia eletrônica de transmissão**

A análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão será realizada para avaliar a dispersão e homogeneidade das nanopartículas na matriz polimérica. O equipamento para análise que foi utilizado encontra-se no laboratório do Senai Mario Amato de São Bernardo do Campo - SP.

Para realização desta análise primeiramente realizou-se a diluição da resina em álcool isopropílico na proporção 1:1 em peso. A resina diluída foi aplicada sobre um grid de cobre com membrana de carbono e aguardou-se 24 horas para evaporação total do solvente.

Tendo em vista as baixas concentrações avaliadas (0,001 e 0,005%*m*) e o grande número de amostras da rota 1, foi decidido realizar esta avaliação somente nas amostras com concentração de 0,01%*m* (RAC/OG\_01-00, RAC/OG\_01-30 e RAC/OG\_01-60) e assim avaliar o efeito do tempo de sonicação na dispersão do óxido de grafeno em uma mesma concentração.

Através desta avaliação foi possível determinar o melhor tempo de sonicação para então seguir para a execução da rota 2.

#### **4.2.6. Avaliação da estabilidade da dispersão do Óxido de Grafeno na solução de monômeros para síntese das resinas da rota 2**

Os solventes descritos como ótimos meios de dispersão do óxido de grafeno (N-metil-2-pirrolidona (NMP), N-ciclo-2-pirrolidona, dimetilformamida (DMF) e álcool isopropílico (IPA)) possuem ponto de ebulição que não são adequados para a síntese e/ou aplicação final das resinas acrílicas preparadas neste trabalho. Devido à similaridade estrutural despertou-se o interesse em avaliar a utilização do monômero

n-vinil-pirrolidona como meio líquido para dispersão e esfoliação do óxido de grafeno através da sonicação e posteriormente, utilizar este monômero com o óxido de grafeno para sintetizar a resina acrílica.

Antes de sintetizar as resinas da rota 2, avaliou-se três composições de monômeros para verificar qual apresenta melhor estabilidade da suspensão do óxido de grafeno antes da síntese das resinas. Três composições foram avaliadas: experimento A – dispersando o óxido de grafeno na solução de monômeros original usada na rota 1, experimento B substituindo o estireno por n-vinil-pirrolidona e experimento C substituindo o estireno e o ácido acrílico por n-vinil-pirrolidona.

No experimento A o óxido de grafeno foi disperso no monômero de estireno e posteriormente misturado aos demais monômeros, no experimento B e C o óxido de grafeno foi disperso no monômero n-vinil-pirrolidona e posteriormente misturado aos demais monômeros. A Quadro 4 apresenta a composição da solução de monômeros utilizada em cada experimento. Nos três experimentos o óxido de grafeno foi disperso com ultrassom de ponteira por 60 minutos e escolheu-se a concentração de 0,01% em massa para realizar esta avaliação.

Quadro 4 - Experimentos para avaliar a melhor composição de monômeros para sintetizar as resinas da rota 2.

Composição da Solução de Monômeros	Experimento A	Experimento B	Experimento C
Estireno	X		
N-Vinilpirrolidona		X	X
Metacrilato de Metila	X	X	X
Acrilato de Butila	X	X	X
Ácido Acrílico	X	X	

Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Uma alíquota de 10 gramas de cada solução (experimento A, B e C) foi colocada em um tubo falcon e mantido na posição vertical por 24 horas. Como a solução de monômeros é sempre preparada somente no dia em que é produzida a resina acrílica, avaliou-se a estabilidade da suspensão somente por 24 horas para verificar o efeito da composição na estabilidade da suspensão das nanopartículas.

Após definir a melhor composição da solução de monômeros partiu-se para a síntese das resinas da rota 2.

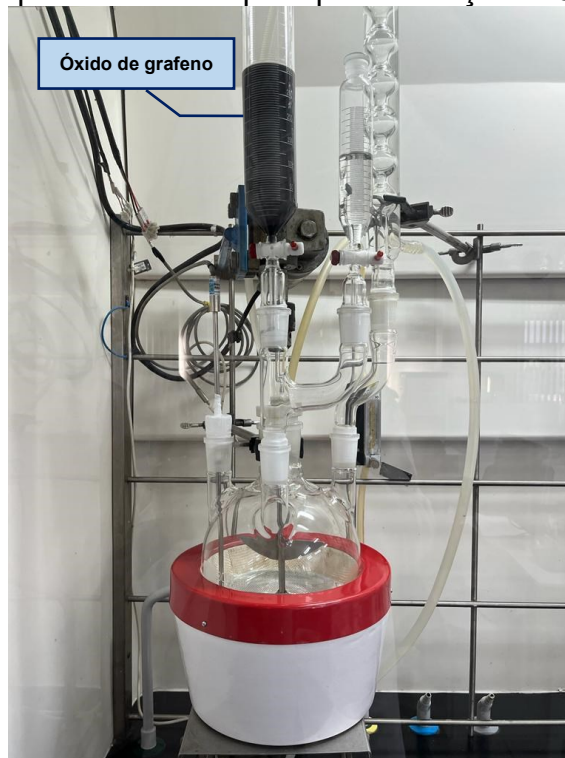
#### **4.2.7. Rota 2 - Dispersão do Óxido de Grafeno com ultrassom de ponteira no monômero N-Vinil-Pirrolidona**

Após definir o melhor tempo de sonicação e a melhor composição da solução de monômeros realizou-se a dispersão do óxido de grafeno no monômero n-vinil-pirrolidona nas mesmas concentrações da rota 1, para então sintetizar as resinas da rota 2. Para isso foi utilizado o mesmo ultrassom de ponteira da rota 1 com as mesmas condições de frequência e amplitude previamente selecionada. O aparato para dispersão foi o mesmo demonstrado na Figura 22 e após realizar a sonicação a dispersão preparada foi adicionada ao restante dos monômeros para poder conduzir a síntese da resina.

#### **4.2.8. Rota 2 - Polimerização *in situ* da resina acrílica na presença de Óxido de Grafeno**

Para a síntese das resinas acrílicas da rota 2 foi utilizado o mesmo aparato detalhado na rota 1. Conforme demonstrado na Figura 24, diferentemente da rota 1, a dispersão de óxido de grafeno no monômero n-vinil-pirrolidona foi misturada os demais monômeros e adicionada através do funil de adição.

Figura 24 - Aparato utilizado para polimerização *in situ* na Rota 2



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Assim como na rota 1, a adição da solução de monômeros e iniciador foi feita no mesmo intervalo de tempo e ambas de forma simultânea e contínua sob temperatura e agitação constante. Por motivo de sigilo industrial, não serão divulgados detalhes como temperatura de processo e tempo de adição dos reagentes.

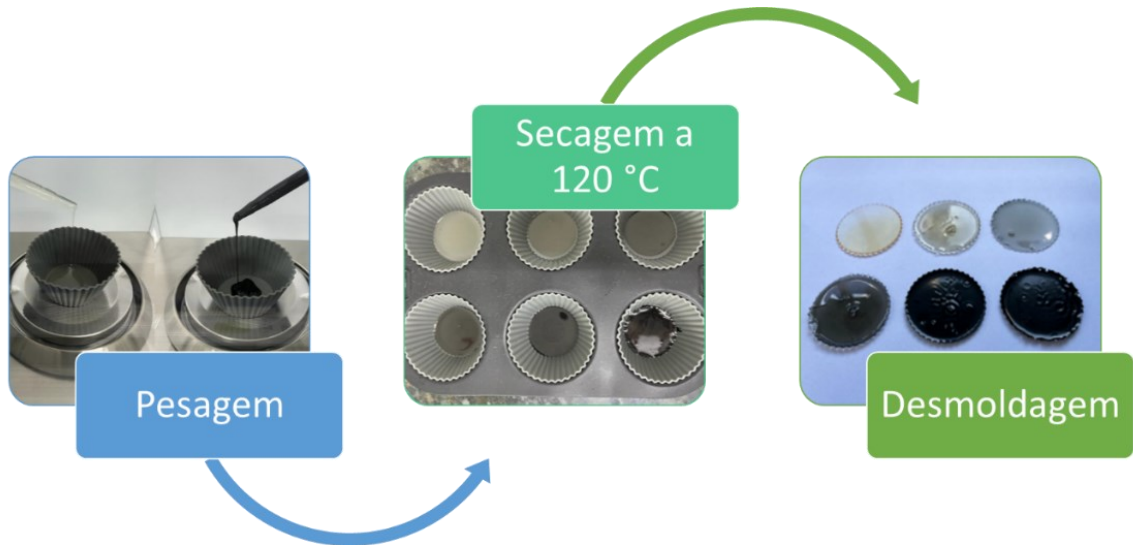
#### **4.2.9. Avaliação da estabilidade da dispersão do Óxido de Grafeno após a síntese das resinas da Rota 2**

Para avaliar a estabilidade das resinas adicionou-se 13 gramas de cada resina em tubos Falcon que permaneceram na posição vertical por 60 dias a temperatura ambiente (25 °C).

#### **4.2.10. Obtenção dos corpos de prova do Nanocompósito Polimérico**

Para realização das análises de caracterização foram preparados corpos de prova do nanocompósito através da evaporação do solvente em estufa. Três gramas da resina acrílica/óxido de grafeno foram pesados em um molde de silicone e colocadas por 3 horas em uma estufa com circulação de ar à 120 °C para evaporação lenta do solvente (a fim de evitar a formação de bolhas). Após evaporar totalmente o solvente o filme foi removido do molde e encaminhados para as respectivas análises.

Fluxograma 2 - Etapas de preparação dos corpos de prova

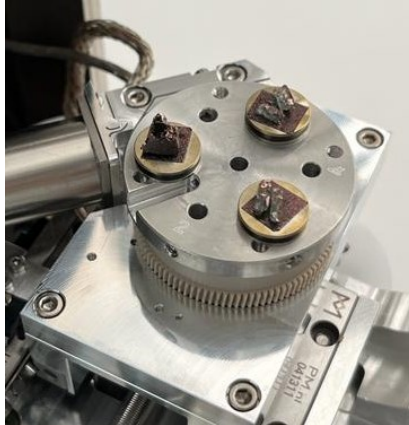


Fonte: elaborado pelos autores (2023).

#### 4.2.11. AVALIAÇÃO DA MORFOLOGIA E DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO NA MATRIZ POLIMÉRICA ATRAVÉS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para avaliar a morfologia dos nanocompósitos, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega 4, equipado com canhão de elétrons por emissão de campo e software Tescan Essence do Laboratório de pesquisa e inovação tecnológica da WEG. Os corpos de prova foram imersos em nitrogênio líquido para realização da fratura frágil e análise da morfologia da seção transversal. As amostras fraturadas foram coladas nos suportes com auxílio de uma fita dupla face com a seção transversal voltada para cima e recobertas com ouro. A obtenção das imagens foi realizada a 20 °C. A Figura 25 apresenta as amostras prontas para a realização da análise.

Figura 25 – Amostras preparadas para realização da análise de MEV



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

Tendo em vista o grande número de amostras, foi decidido realizar a caracterização somente das amostras com maior concentração RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60.

### 4.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

As análises de DSC foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas, utilizando-se um equipamento da marca PerkinElmer, modelo 6000, com temperatura de alcance de  $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  e atmosfera de nitrogênio. Foram utilizadas cerca de 10 mg das amostras na forma de filme, ensaiadas sob ciclos de aquecimento/resfriamento, de acordo com as seguintes condições:

- Isoterma de 1 min a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Aquecimento de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;
- Isoterma de 5 min a  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Resfriamento de  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;
- Isoterma de 3 min a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- Aquecimento de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  por  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ;
- Injeção de gás Nitrogênio a  $20\text{ml}/\text{min}$  nas duas curvas de aquecimento.

Para comparação do efeito do aumento da concentração de óxido de grafeno na resina acrílica na temperatura de transição vítrea, foi decidido realizar a caracterização para todas as resinas da rota 2.



#### 4.3.2. Análise Termogravimétrica - TG

A análise de TG foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas, utilizando-se um equipamento da marca PerkinElmer, modelo 4000, com temperatura de 23 °C a 1000 °C em atmosfera de nitrogênio. Foram utilizadas aproximadamente 10 mg das amostras secas em estufa a 120 °C.

A metodologia de análise seguiu as seguintes condições:

- Injeção de gás Nitrogênio a 20ml/min em toda a corrida até 500 °C;
- Isotherma de 1min a 30 °C;
- Aquecimento de 30 °C até 500 °C a 10 °C/min;

Para comparação do efeito do aumento da concentração de óxido de grafeno na resina acrílica com relação a estabilidade térmica, foi decidido realizar a caracterização para todas as resinas da rota 2.

#### 4.3.3. Análise Dinâmicomecânica - DMA

A análise de DMA foi realizada no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas, utilizando-se um equipamento da marca NETZSCH, modelo Artemis 242E, utilizando os seguintes parâmetros de análise:

- Temperatura ambiente e umidade relativa: 19,2 °C e 50,6%;
- Temperatura de experimento (°C): 25 a 145 °C;
- Taxa de aquecimento: 2,5 °C/ min;
- Metodologia: Dinâmica 25 – 145 °C;
- Geometria de experimento: Dual Cantilever Bending;
- Parâmetro de força:  $12 \pm 12$  N;
- Força aplicada na amostra: 0,5 N;
- Frequências utilizadas: 1,000/ 5,000/ 10,000/ 20,000 Hz;
- Amplitude programada: 25  $\mu$ m;

Para esta análise foi utilizado um substrato de impregnação onde a resina líquida foi depositada e colocada em estufa a 120 °C para evaporação do solvente. A influência do substrato nos resultados foi subtraída através da realização da análise utilizando o substrato puro sem resina. Através desta análise foi possível determinar os módulos de perda e de armazenamento e a tangente delta. Tendo em vista o grande número de amostras, foi decidido realizar a caracterização somente das

amostras com maior concentração RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60 e comparado com a resina sem óxido de grafeno RAC/OGVP\_000-0.

#### **4.3.4. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR**

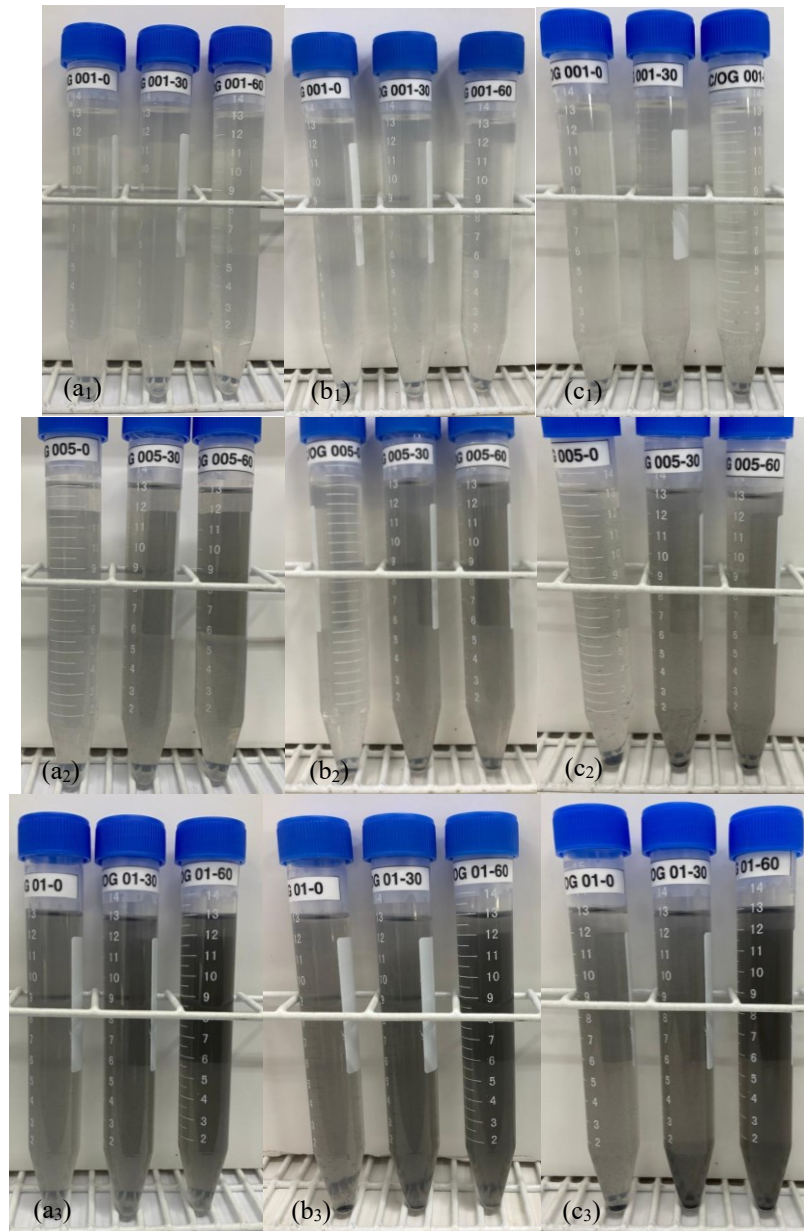
As medidas de FTIR foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Inovação Tecnológica da Weg Tintas, em um espectrofotômetro da marca Shimatzu modelo IRTracer-100, na faixa de observação de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando a técnica de refletância total atenuada (ATR). Esta caracterização foi realizada somente nas amostras com maior concentração (RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60) e com a resina referência sem óxido de grafeno RAC/OGVP\_000-0 para avaliação comparativa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO APÓS A SÍNTESE DAS RESINAS DA ROTA 1

A Figura 26 apresenta as fotografias das dispersões do óxido de grafeno na resina acrílica. Foi realizado o acompanhamento da estabilidade da suspensão com diferentes frações de óxido de grafeno e diferentes tempos de sonicação, após sintetizar as resinas acrílicas da rota 1, onde a dispersão do óxido de grafeno foi realizada no solvente éter butílico. Através da avaliação da quantidade de precipitado no fundo dos tubos, observa-se uma diferença significativa entre a amostra onde o óxido de grafeno não foi submetido à dispersão por ultrassom e as amostras onde foi utilizada a sonicação por 30 e 60 minutos. Verificou-se que o tempo de 60 minutos de sonicação conferiu melhor estabilidade da suspensão das partículas de óxido de grafeno. Este aumento na estabilidade da suspensão do óxido de grafeno é mais facilmente observado nos tubos da resina com concentração 0,01 %m. O ganho na estabilidade está associado ao favorecimento da interação da matriz polimérica com a nanopartícula devido a maior área de superfície do óxido de grafeno após a dispersão. Em relação ao aumento da quantidade de óxido de grafeno, observa-se um comportamento semelhante para as três concentrações avaliadas e observa-se que o aumento da quantidade de óxido de grafeno não implicou significativamente em uma quantidade muito maior de material precipitado. Esta avaliação demonstra uma boa interação do óxido de grafeno com a matriz polimérica.

Figura 26 – Avaliação visual da estabilidade do óxido de grafeno na resina acrílica

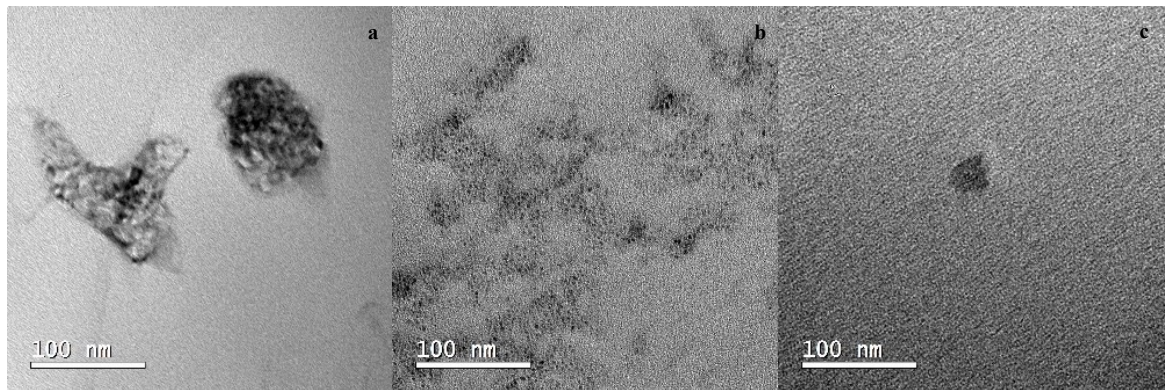


Concentração de 0,001% (a<sub>1</sub> – c<sub>1</sub>), 0,005% (a<sub>2</sub> – c<sub>2</sub>) e 0,01% (a<sub>3</sub> – c<sub>3</sub>)  
(a) início (b) após 30 dias e (c) após 60 dias

Através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão foi possível avaliar a dispersão do óxido de grafeno na resina acrílica, de acordo com as micrografias apresentadas na Figura 27, para as amostras RAC/OG com 0,01 %m de óxido de grafeno, submetidas a diferentes tempos de sonicação. Ao avaliar o efeito do tempo de sonicação na dispersão do óxido de grafeno na resina acrílica, observa-se na imagem (a) onde avaliou-se somente a polimerização *in situ* sem a prévia utilização do ultrassom, que ainda há a presença de aglomerados com a evidência de regiões

escuras e semelhante a aglomerados. Na imagem (b) onde utilizou-se a sonicação por 30 minutos combinada com a polimerização *in situ*, ainda se observa a presença de aglomerados escuros, porém em menor quantidade e tamanho o que remete a uma melhor dispersão da carga na matriz polimérica. Na imagem (c) onde utilizou-se 60 minutos de sonicação combinada com a polimerização *in situ* verifica-se a melhor eficiência na dispersão evidenciada pela diminuição do tamanho das partículas e menor quantidade de aglomerados escuros.

Figura 27 - Micrografias eletrônicas de transmissão comparando o efeito da combinação da sonicação por ultrassom e polimerização *in situ* para a amostra RAC/OG 01-00 (a), RAC/OG 01-30, RAC/OG 01-60.



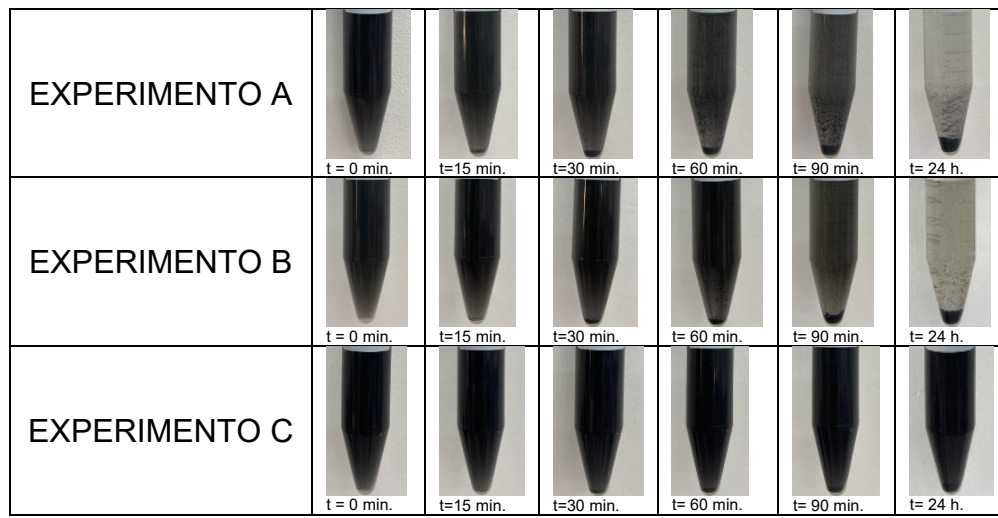
Através destas imagens verificou-se que a combinação da técnica de polimerização *in situ* combinada com a prévia sonicação do óxido de grafeno por 60 minutos melhora a dispersão da carga na matriz polimérica. As micrografias apresentadas corroboram com resultados apresentados na literatura, Paredes et al. (2008) destaca que há uma tendência de diminuir a quantidade de precipitados quando se utiliza maiores tempos de sonicação, por isso, na próxima etapa optou-se por utilizar esse tempo de sonicação na síntese das resinas da rota 2.

## 5.2. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO NA SOLUÇÃO DE MONÔMEROS PARA SÍNTESE DAS RESINAS DA ROTA 2

A Figura 28 apresenta a evolução da sedimentação do óxido de grafeno em cada solução de monômeros (Experimento A, Experimento B e Experimento C – todos com 0,01 %m de óxido de grafeno) no período de 24 horas. Observa-se que houve uma diferença significativa na estabilidade da suspensão do óxido de grafeno no

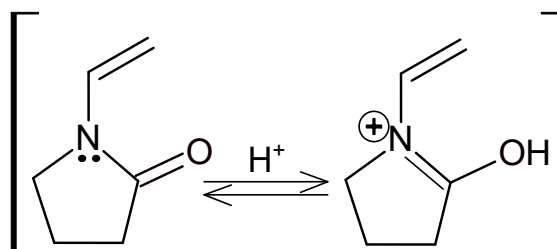
experimento C, onde mesmo após 24 horas de repouso, ainda apresentou uma quantidade significativa de óxido de grafeno em suspensão, enquanto nos experimentos A e B após 24 horas de repouso todo óxido de grafeno já estava sedimentado no fundo do tubo falcon.

Figura 28 - Estabilidade da suspensão do óxido de grafeno (0,01%*m*) em diferentes soluções de monômeros



No experimento A observa-se que a composição monomérica não tem uma boa interação com o óxido de grafeno, visto que após 24 horas praticamente toda a carga sedimentou. Observa-se no experimento B, que a substituição do monômero de estireno pelo monômero n-vinil-pirrolidona ainda não causa um efeito positivo na melhoria da estabilidade da suspensão do óxido de grafeno. Isso deve-se a presença do ácido acrílico que devido a acidificação do meio, causa uma alteração na estrutura da n-vinil-pirrolidona ao protonar o oxigênio da carbonila inativando os grupos funcionais conforme demonstrado no esquema a seguir (Figura 29).

Figura 29 - Esquema com os efeitos de ressonância para o monômero n-vinil-pirrolidona em meio ácido



Fonte: elaborado pelos autores (2023).

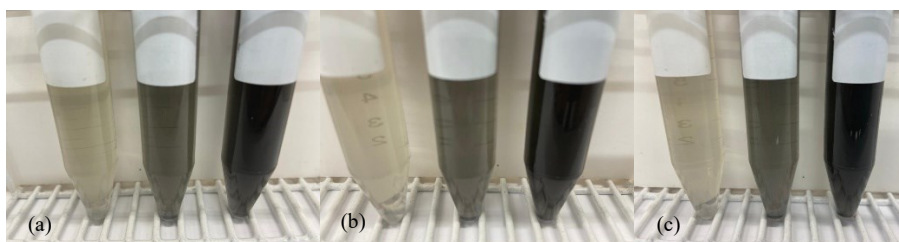
A melhor estabilidade observada no experimento C está relacionada à interação que os dois grupos funcionais presentes na estrutura do monômero n-vinil-pirrolidona podem promover na estrutura do óxido de grafeno como fortes ligações de hidrogênio, por exemplo. A presença de um grupamento amínico, no qual um átomo de nitrogênio ligado a três átomos de carbonos com um par de elétrons livre é fortemente estabilizado pelo efeito de indução que os átomos de carbono vizinhos proporcionam. Além disso, a presença da carbonila também favorece as ligações de hidrogênio entre o monômero e o óxido de grafeno.

Desta forma a composição de monômeros do experimento C foi definida como a melhor composição para sintetizar as resinas da rota 2 e poder avaliar o efeito da presença deste monômero na cadeia polimérica para melhorar a estabilidade da suspensão do óxido de grafeno após a síntese.

### 5.3. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DA DISPERSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO APÓS A SÍNTESE DAS RESINAS DA ROTA 2

A Figura 30 apresenta a evolução da sedimentação do óxido de grafeno durante o período de 60 dias para as resinas da rota 2 (experimento C) com concentração 0,001, 0,005 e 0,01 %m. Observa-se que há um ganho significativo na estabilidade da suspensão do óxido de grafeno tendo em vista que uma quantidade mínima do material sedimentou após 60 dias de repouso. Observa-se que mesmo com o aumento da concentração há uma excelente estabilidade que mantém a suspensão do óxido de grafeno com uma quantidade praticamente insignificante de precipitado.

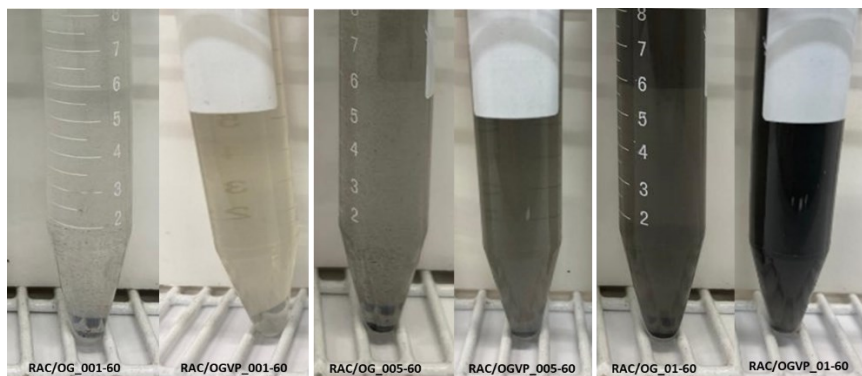
Figura 30 - Avaliação da estabilidade da suspensão do óxido de grafeno nas resinas RAC/OGVP\_001-60, RAC/OGVP\_005-60 E RAC/OGVP\_01-60



(a) início, (b) após 30 dias, (c) após 60 dias.

A Figura 31 apresenta a comparação com as amostras equivalentes preparadas na rota 1 realizando a sonicação do óxido de grafeno em éter butílico após 60 dias. Verifica-se que há um ganho considerável em relação a estabilidade da suspensão do óxido de grafeno para as resinas preparadas com o monômero n-vinil-pirrolidona.

Figura 31 - Comparação entre as resinas preparadas com dispersão do óxido de grafeno em éter butílico e n-vinil-pirrolidona após 60 dias de repouso.



Para as amostras com concentração 0,1 e 0,3 %m de óxido de grafeno, a cor preta da resina impediu o acompanhamento da sedimentação das partículas ao longo do tempo. Após 60 dias de repouso foi necessário virar os tubos para avaliar a sedimentação e conforme demonstrado na Figura 32, observa-se que houve uma melhora na estabilidade da suspensão do óxido de grafeno na resina com concentração de 0,1% em massa, pois pouco material ficou retido na ponta do tubo. Além disso, não se observou a presença de aglomerados como no tubo contendo a resina com 0,3% em massa.



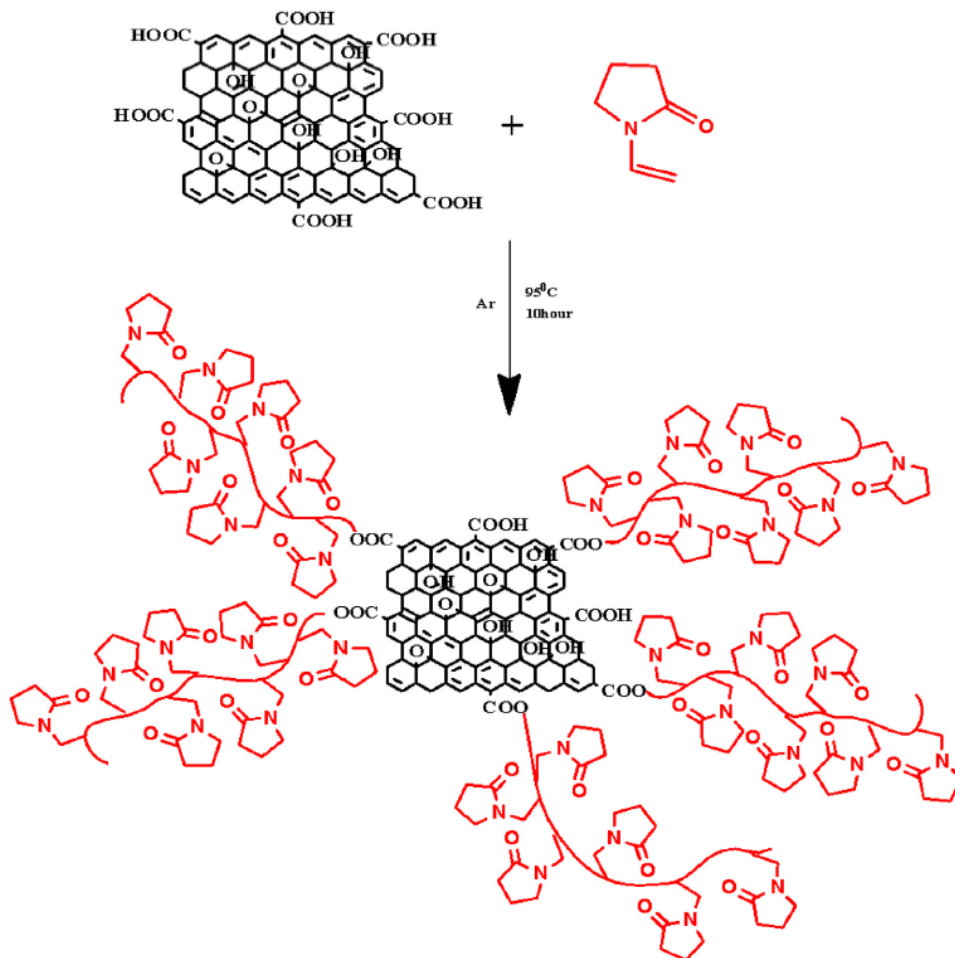
Figura 32 – Avaliação da estabilidade da suspensão de óxido de grafeno nas amostras RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60



A presença do monômero n-vinil-pirrolidona na cadeia polimérica confere uma maior polaridade a estrutura polimérica, uma vez que o grupo lactama altamente polar irá interagir com estruturas polares do óxido de grafeno por ligações de hidrogênio enquanto a cadeia hidrocarbônica interage com superfícies apolares por forças de Van der Waals (ABREU, 2017).

Além das interações por ligação de hidrogênio e interações de Van der Waals que ocorrem entre o óxido de grafeno e a estrutura polimérica, na literatura (Jayan et al., 2021), também é reportado a possibilidade de ocorrer uma reação de graftização ou enxerto onde o monômero n-vinil-pirrolidona pode reagir covalentemente com carboxilas da estrutura do óxido de grafeno e que contribui para uma maior estabilidade da suspensão, pois o polímero fica ligado covalentemente ao óxido de grafeno. A Figura 33 apresenta a reação de graftização da polivinilpirrolidona na estrutura do óxido de grafeno.

Figura 33 – Esquema de reação de enxerto / graftização da polivinilpirrolidona (PVP) na estrutura do óxido de grafeno



Fonte: Jayan et al. (2021)

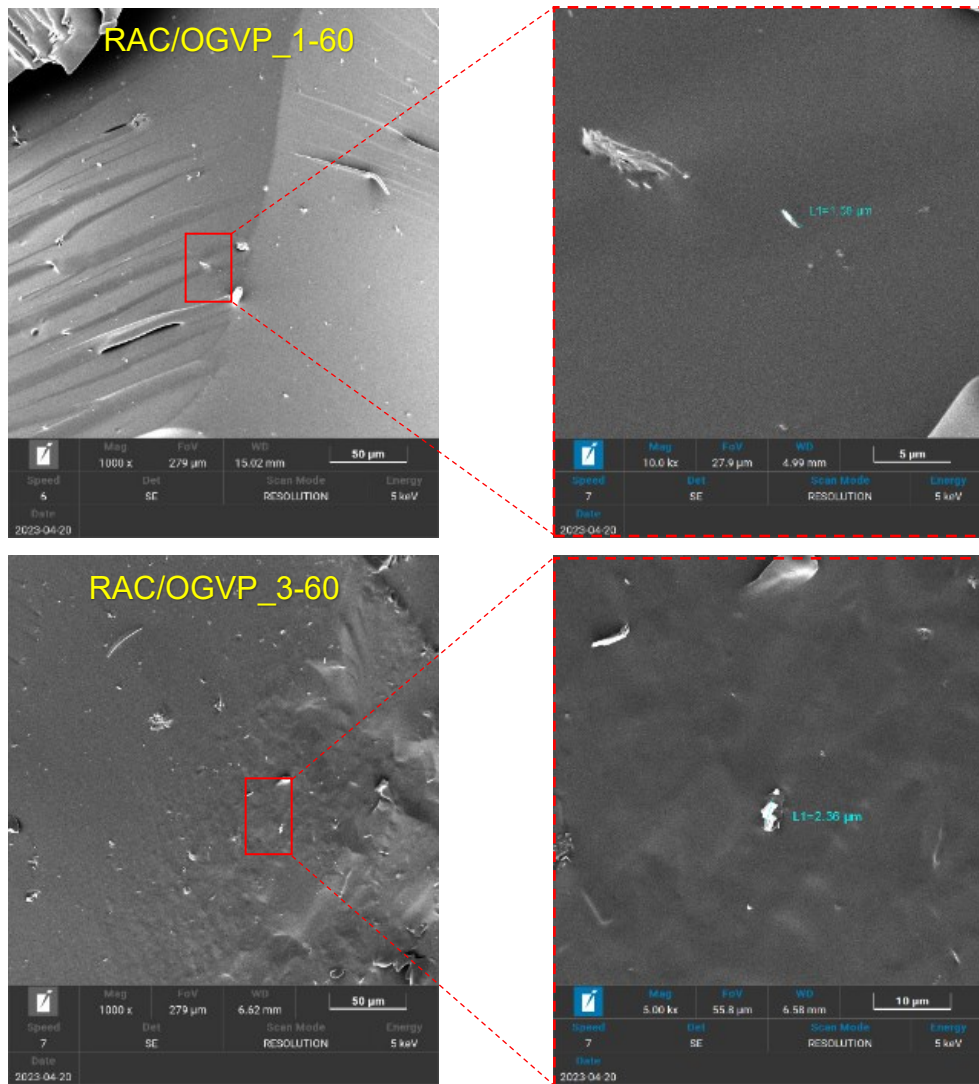
Diante dos resultados observados e após constatar que a substituição do monômero de estireno e ácido acrílico pelo monômero n-vinil-pirrolidona apresentou ganho significativo na estabilidade da suspensão das nanopartículas de óxido de grafeno, decidiu-se continuar focando o estudo com esta composição monomérica e aumentar a concentração de óxido de grafeno para 0,1 e 0,3%*m*.

#### 5.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - MEV

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada para verificar as mudanças morfológicas causadas pela incorporação de diferentes frações de óxido de grafeno na matriz polimérica. Esta análise foi realizada somente nas amostras

RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60 por possuírem maior concentração (0,1 e 0,3% m) e tornar mais fácil a visualização. Observa-se na Figura 34 que a inclusão do óxido de grafeno na matriz polimérica afeta significativamente sua morfologia com a diminuição da rugosidade (característica da deformação plástica) e presença de estrias que caracterizam a fratura frágil. Além disso, é possível identificar que as partículas estão dispersas de forma homogênea por toda a matriz, porém não foi possível observar a interação do óxido de grafeno com a matriz polimérica, devido perda de resolução em maiores ampliações.

Figura 34 - Micrografia eletrônicas de varredura da amostra RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60

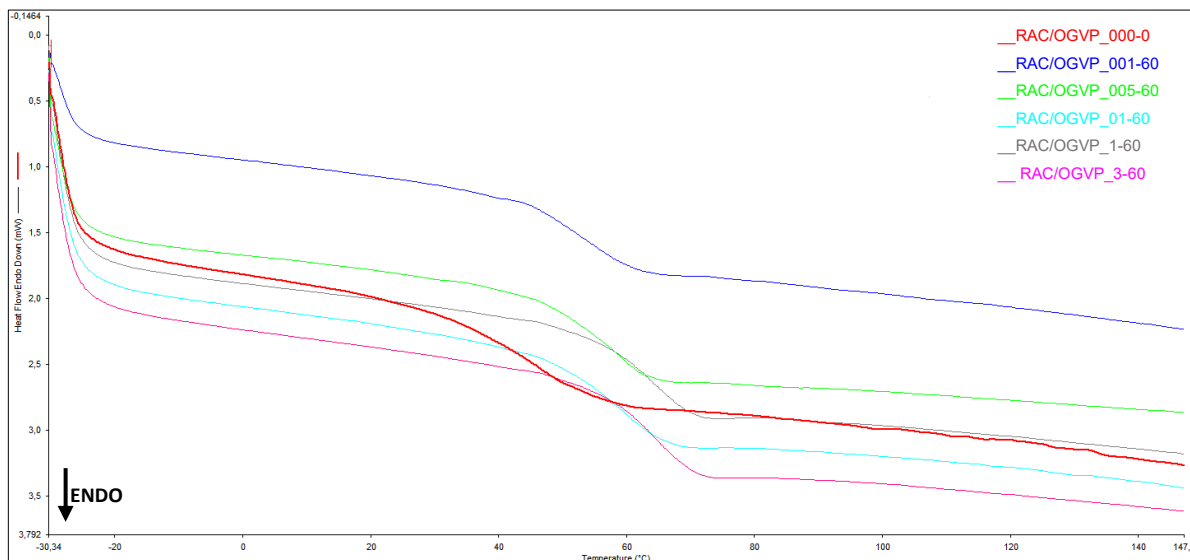


Observa-se na Figura 34 que o aumento da concentração do óxido de grafeno na matriz polimérica (RAC/OGVP\_3-60) resulta em aglomerados maiores e uma superfície com maiores irregularidades e rugosidades quando comparado com a RAC/OGVP 1-60. Esta diferença pode ser resultado da maior aglomeração das partículas causado pela maior proximidade com o aumento da concentração e que pode ter resultado em uma interação mais fraca com a matriz polimérica.

## 5.5. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC

O efeito da adição do óxido de grafeno na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) das resinas foi avaliado através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). A Figura 35 apresenta o gráfico da sobreposição das curvas de DSC para as amostras da rota 2 e Quadro 5 apresenta os resultados de  $T_g$  para cada composição. As curvas individuais com os valores de temperatura *onset*, *endset* e variação de calor ( $\Delta c_p$ ) estão no Apêndice A. Para determinação da  $T_g$  foi utilizado o ponto de inflexão

Figura 35 – Sobreposição das curvas de DSC para as resinas da rota 2



Quadro 5 - Resultados de temperatura de transição vítrea obtidos por DSC.

RAC/OGVP	Tg (°C)
000-00	46,8
001-60	52,7
005-60	59,7
01-60	60,5
1-60	64,3
3-60	67,1

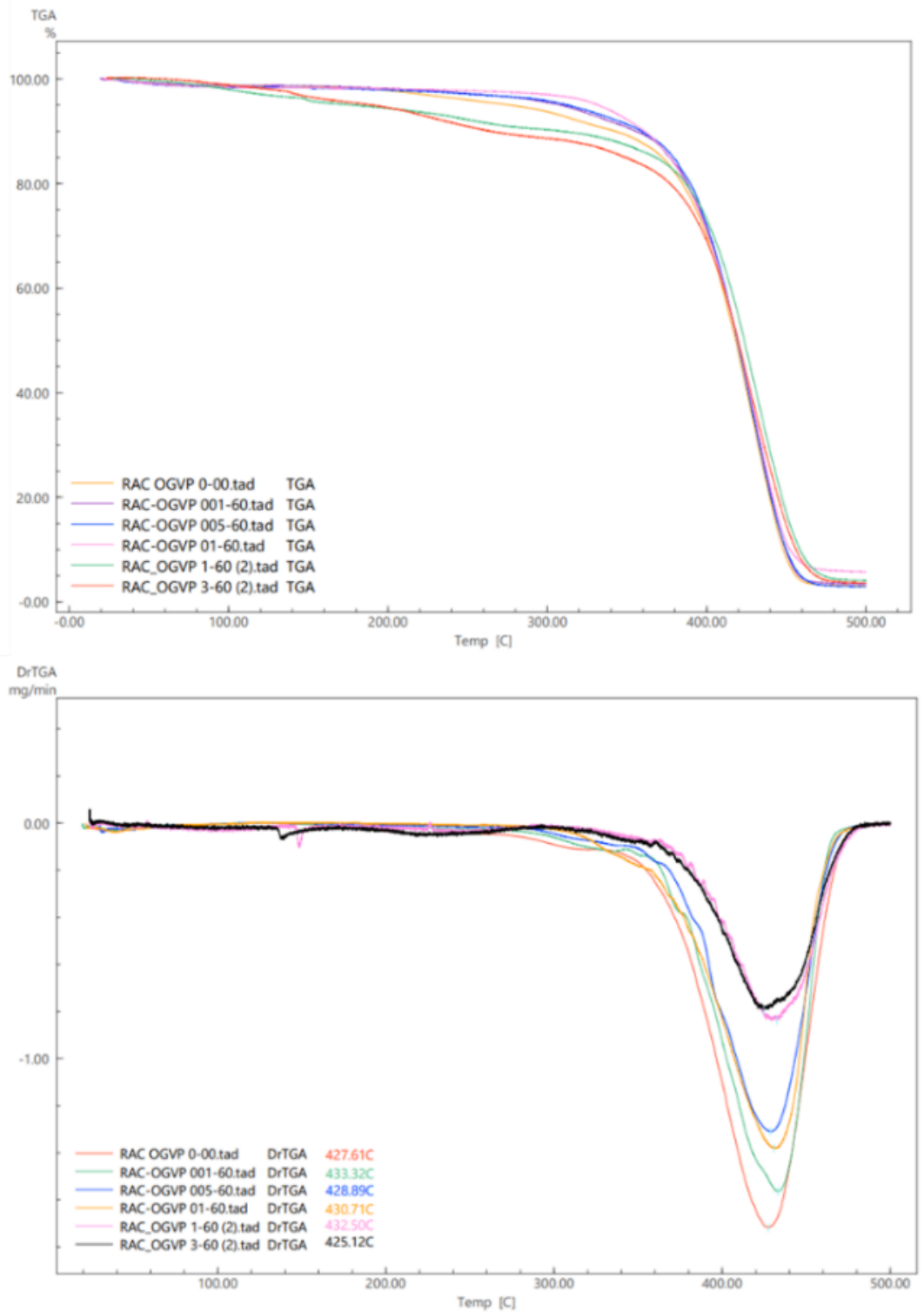
Através dos resultados obtidos é possível observar que há um incremento significativo na temperatura de transição vítrea conforme aumenta-se a concentração do óxido de grafeno. Nota-se que uma adição pequena de 0,001 %m do óxido de grafeno, aumenta a Tg da matriz polimérica em quase 6 °C, enquanto que um aumento de aproximadamente 20 °C é observado quando se aumenta a concentração para 0,3 %m. Ao estudar a adição de óxido de grafeno de poucas camadas (FLGO) em uma matriz de copolímero de metacrilato de metila-co-acrilato de butila (MMA-co-BA) Berber (2017) verificou que a adição de 1,5%m de FLGO na matriz polimérica resultou em um incremento na Tg de 8,3°C e a variação no incremento de Tg ocorria conforme aumentava a quantidade de FLGO no nanocompósito. A literatura tem reportado que quando há forte interações entre a matriz polimérica e as nanocargas a base de carbono há uma maior resistência à mobilidade das cadeias poliméricas e consequentemente, um incremento na Tg. Esta interação entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas de óxido de grafeno ocorrem devido a boa dispersão do óxido de grafeno com a combinação da sonicação e da polimerização *in situ*.

## 5.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA - TG

A variação na estabilidade térmica do nanocompósito em estudo foi avaliada através da análise termogravimétrica (TG). Foram avaliadas as temperaturas onde ocorreu perda de massa de 5% (Td<sub>5%</sub>), 10% (Td<sub>10%</sub>), 50% (Td<sub>50%</sub>), a temperatura inicial de degradação (T<sub>onset</sub>) e a temperatura de máxima degradação (Td<sub>pico</sub>), através da

primeira derivada. As curvas individuais de TG e DTG encontram-se no Apêndice B. A Figura 36 apresenta a sobreposição das curvas de TG e a primeira derivada (DTG).

Figura 36 - Sobreposição das curvas de TG e DTG para as resinas da rota 2



Conforme demonstrado nas curvas de TG e no Quadro 6, o aumento na quantidade de óxido de grafeno até 0,01 %m resulta no aumento do valor da

temperatura inicial e final de degradação, assim como, foi observado nos trabalhos de Huang *et al.* (2014).

Observa-se que para as curvas com quantidade de 0,1 e 0,3 %m o nanocompósito apresenta uma redução na estabilidade térmica. Este comportamento pode estar relacionado com a elevada concentração, que pode prejudicar a polimerização, resultando na predominância de oligômeros. Deste modo verifica-se que a concentração ótima para maior estabilidade térmica é atingida com a quantidade de 0,01 %m de óxido de grafeno.

Quadro 6 - Variação de massa obtida nas análises de TG

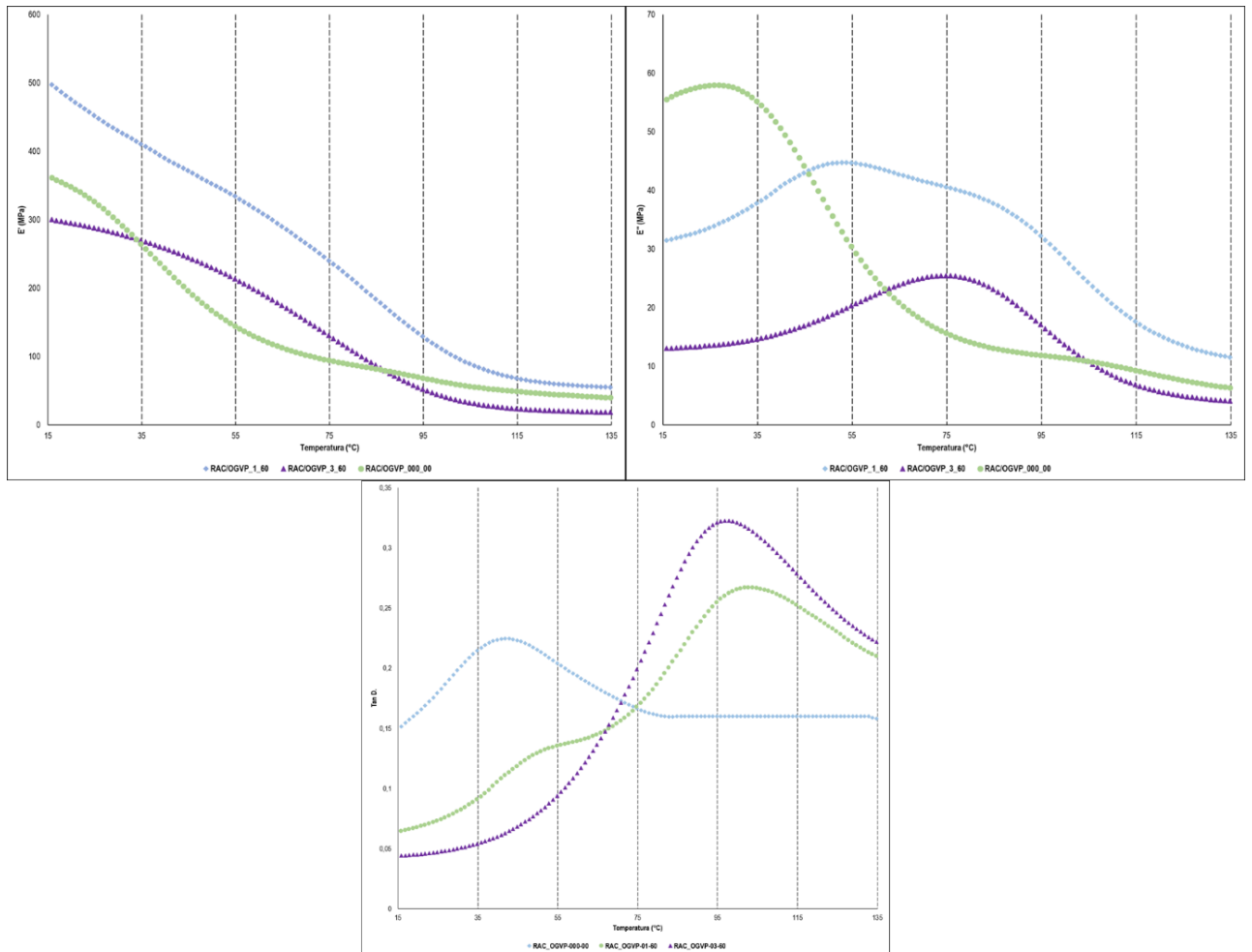
%m de Óxido de Grafeno	T Onset (°C)	(Td <sub>5%</sub> ) (°C)	(Td <sub>10%</sub> ) (°C)	(Td <sub>50%</sub> ) (°C)	(Td <sub>pico</sub> ) (°C)
0,000	392,2	304,2	355,8	419,5	427,6
0,001	415,3	324,8	365,4	420,6	433,3
0,005	397,6	333,4	368,6	420,7	428,9
0,01	392,6	344,3	367,7	421,0	430,7
0,1	401,5	224,8	337,9	424,9	432,5
0,3	404,0	205,6	282,9	420,5	425,2

Os ganhos observados em termos de melhor estabilidade térmica do polímero são devido a excelente característica do óxido de grafeno em transferir e dissipar o calor que a matriz está sendo submetida. Além disso, como o óxido de grafeno possui uma excelente estabilidade térmica, esta propriedade contribui para um efeito protetivo das cadeias poliméricas retardando sua degradação.

## 5.7. ANÁLISE TERMODINÂMICA

Neste ensaio, foram avaliadas somente as resinas com concentração de 0,1 e 0,3% em massa. A Figura 37 apresenta as curvas geradas nesta análise E', E'' e Tan delta. O Quadro 7 apresenta os resultados de variação nos módulos de armazenamento e perda e a tangente delta com a determinação da temperatura de transição vítrea.

Figura 37 – Curvas de módulo de armazenamento e perda e a tangente delta



Quadro 7 - Propriedades termodinâmico mecânicas dos nanocompósitos com concentração de 0,1 e 0,3% m de óxido de grafeno

Composição	Módulo de Armazenamento (E' - MPa)	Módulo de Perda (E'' - MPa)	Tangente Delta (Tg - °C)
RAC/OGVP_000-0	364,2	55,0	42,5
RAC/OGVP_1-60	502,3	31,0	102,9
RAC/OGVP_3-60	301,8	13,0	97,3

Observa-se que há um incremento significativo de quase 38 % na capacidade de armazenamento de energia do nanocompósito quando se utiliza 0,1 % m. De maneira geral, a adição de cargas rígidas em matrizes poliméricas pode dificultar a



movimentação, levando a um efeito de amortecimento e uma mudança de valores da temperatura de transição vítrea.

Comparativamente ao triplicar a concentração observa-se que houve uma diminuição do módulo de armazenamento de aproximadamente 17%. Esta redução no módulo de armazenamento com o aumento da concentração está relacionada a má dispersão ou a formação de aglomerados, observada tanto na avaliação de estabilidade quanto na análise da morfologia através da microscopia eletrônica de varredura. Com o aumento da concentração há uma maior facilidade de formação de aglomerados devido à proximidade das partículas, o que piora o desempenho de materiais no armazenamento de energia mecânica devido a deficiência na interação entre matriz/carga.

A temperatura de transição vítrea, determinada neste ensaio através da tangente delta apresentou uma variação bem considerável quando comparamos com o resultado obtido para a resina acrílica pura. Para a amostra RAC/OGVP\_1-60 houve um aumento de 142% na Tg enquanto para a amostra RAC/OGVP\_3-60 o incremento de 129% embora um pouco inferior também foi bem expressivo. A presença de aglomerados na matriz polimérica resulta em uma interação da carga com a matriz menos efetiva e por isso as cadeias poliméricas adquirem mobilidade em uma temperatura inferior. Ribeiro *et al.* (2018) verificaram um aumento de 12 °C na Tg quando estudou a adição de 0,5% de óxido de grafeno e nitreto de boro hexagonal em resina epóxi. Quando se observa um incremento na Tg e no módulo de armazenamento geralmente se atribui a uma forte interação entre as interfaces carga/matriz que dificulta a mobilidade das cadeias poliméricas.

Observa-se uma redução na temperatura de transição vítrea em 5,6 °C quando comparada com a amostra contendo 0,1 %m. Este efeito não foi observado nas análises de DSC que por ser um ensaio estático e envolver a variação de entalpia relacionada a movimentação das cadeias não apresentou um decréscimo na temperatura de transição vítrea para a amostra com 0,3 %m

## 5.8. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

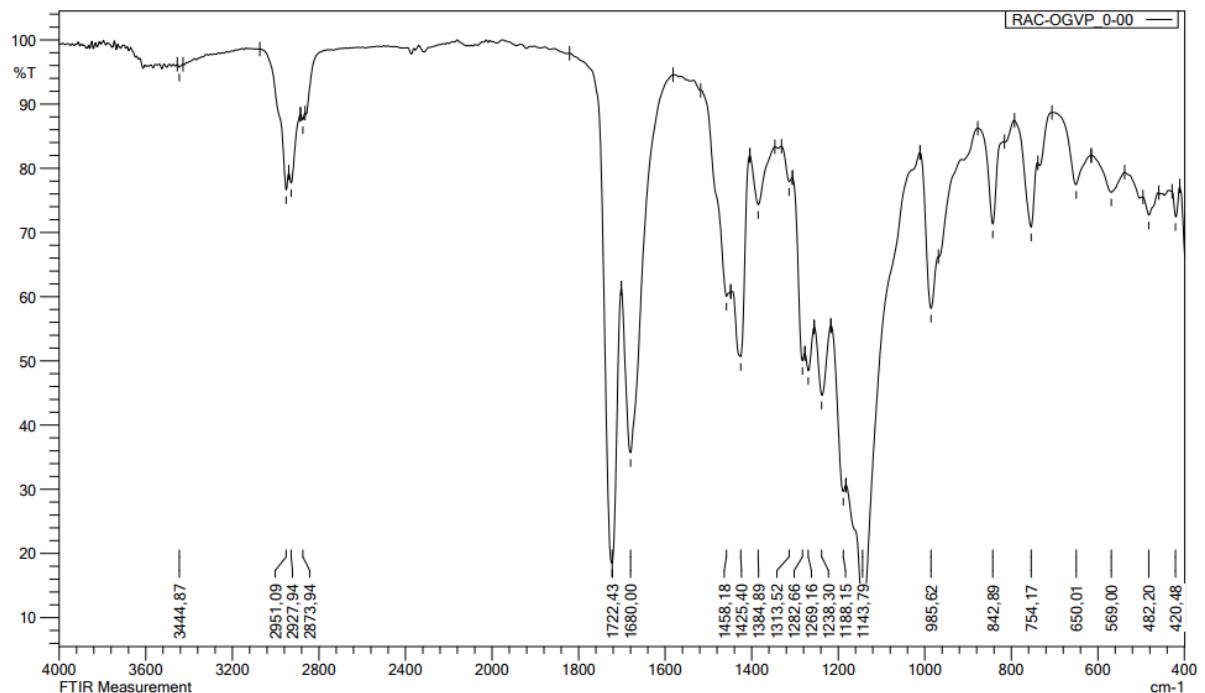
O Quadro 8 apresenta as principais bandas apresentadas nas análises de FTIR para as amostras RAC/OGVP\_0-00, RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60.

Quadro 8 – Principais bandas observadas nas análises de FTIR

Banda (cm <sup>-1</sup> )	Grupamento
2951	CH3 assimétrico
2927	CH2 assimétrico
2873	CH3 simétrico
1722	C=O carboxila
1680	C=O lactama
1458, 1425, 1384	CH deformação angular
1143, 1313	C-O ésteres
3444	OH (óxido de grafeno)
1680	C=C anéis aromáticos (óxido de grafeno)
732, 761	CH anéis aromáticos (óxido de grafeno)

A Figura 38 apresenta o espectro obtido para a resina acrílica pura, onde podemos destacar as bandas características em 2951, 2927 e 2873 cm<sup>-1</sup> (deformações axiais simétricas e assimétricas referentes a ligações CH<sub>3</sub> assimétrico, CH<sub>2</sub> assimétrico e CH<sub>3</sub> simétrico), em 1722 cm<sup>-1</sup> (ligação C=O característica para ácido carboxílico), 1680 (ligação C=O presente na lactama). As bandas em 1458, 1425 e 1384 cm<sup>-1</sup> representam a deformação angular de ligações CH. As bandas entre 1143 e 1313 cm<sup>-1</sup> são referentes a vibrações de ligações C-O características para ésteres.

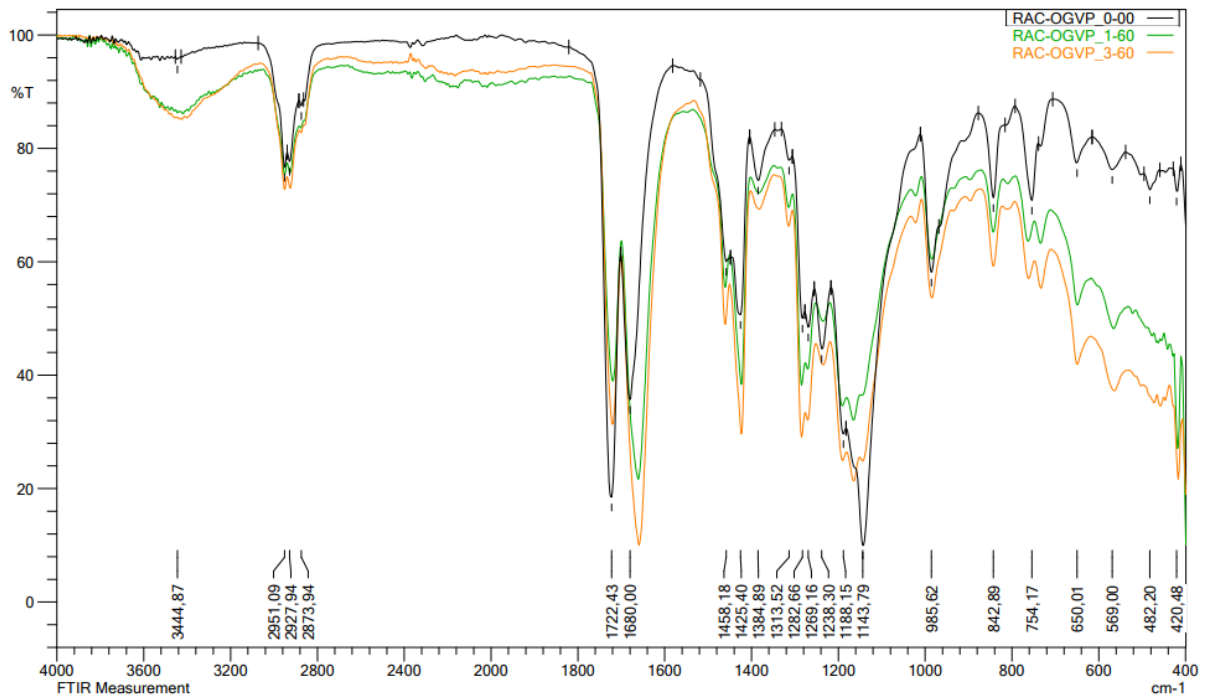
Figura 38 - Espectros de FTIR da resina acrílica pura



A Figura 39 apresenta a sobreposição das curvas de FTIR para as resinas com concentração de 0,1 e 0,3 %m comparativamente com a resina acrílica pura após normalização. Nos espectros correspondentes as amostras contendo 0,1 e 0,3 %m de óxido de grafeno (RAC/OGVP\_1-60 e RAC/OGVP\_3-60 respectivamente), observa-se uma banda larga em  $3444\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída a presença de grupos OH na superfície do óxido de grafeno, visto que a resina praticamente não possui este sinal, por não possuir monômero hidroxilado em sua composição. Os espectros individuais das resinas RAC/OGVP\_1-60 e 3-60 estão no Apêndice C.

Observa-se também que a adição de óxido de grafeno causa uma redução de intensidade da banda em  $1722\text{ cm}^{-1}$  (carbonila de ácido carboxílico) e um aumento de intensidade na banda referente a carbonila da lactama ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ), que também pode ser atribuído a C=C de anéis aromáticos (contribuição do óxido de grafeno), e das bandas em  $732$  e  $761\text{ cm}^{-1}$  que correspondem a ligação CH em anéis aromáticos.

Figura 39 - Espectros de FTIR para a resina acrílica pura e com 0,1 e 0,3 %m de óxido de grafeno



Jayan et al. (2021), descreve um processo de grafitação de poli(vinilpirrolidona) (PVP) na superfície do óxido de grafeno, através da mistura do monômero n-vinil-pirrolidona com óxido de grafeno em um meio aquoso sob refluxo a 90 °C. A ocorrência de um processo de grafitação do óxido de grafeno durante a síntese também pode ser fator importante para a melhor estabilidade na suspensão do óxido de grafeno na resina acrílica e nos ganhos observados e já discutidos nas propriedades mecânicas e térmicas. Assim como Jayan, neste trabalho também evidenciamos a ausência de uma banda em  $1441\text{ cm}^{-1}$  (característico para ligação C=C) que indica que o processo de polimerização ocorreu de forma eficiente, porém a presença de picos na região entre  $675$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  não elimina a hipótese de haver algum resquício de monômeros livres pois estas bandas são características para deformação angular de ligação CH em alcenos.

## 6. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que a combinação da polimerização *in situ* com ultrassom torna viável a obtenção de nanocompósitos de resina acrílica com óxido de grafeno com boa estabilidade. Verificou-se que o tempo de sonicação tem um efeito importante na dispersão do óxido de grafeno com contribuição significativa quanto maior for o intervalo de utilização, que neste caso foi de 60 minutos. Outro fator constatado como determinante para melhor estabilidade da dispersão do óxido de grafeno é o estudo referente a composição monomérica que está diretamente relacionada as interações entre as nanopartículas e a matriz polimérica. A realização da dispersão do óxido de grafeno no monômero n-vinilpirrolidona demonstrou uma excelente estabilidade na suspensão tanto na solução de monômeros quanto no polímero devido a interação por ligações de hidrogênio que os grupos funcionais presentes nas estruturas propiciam. Desta forma, neste trabalho foi demonstrada a versatilidade do meio de dispersão por ultrassom tanto no solvente quanto no monômero que se torna uma ferramenta de elevada importância no momento da formulação de polímeros e que desempenhará papel fundamental na estabilidade da suspensão do óxido de grafeno no nanocompósito. A relação entre as interações carga/matriz, o grau de dispersão e a concentração do óxido de grafeno desempenharam papel fundamental nos resultados de caracterização das propriedades mecânicas e térmicas. Quando comparado com os resultados obtidos para a resina acrílica pura, verificou-se que um aumento expressivo na temperatura de transição vítrea para os dois métodos avaliados (DSC e DMA), entretanto quando determinada através da tangente delta via DMA, a amostra RAC/OGVP\_3-60 demonstrou uma redução na T<sub>g</sub> frente ao resultado apresentado pela amostra RAC/OGVP\_1-60. Com o aumento da concentração houve maior formação de aglomerados o que compromete o efeito de reforço, e por se tratar de um ensaio dinâmico reduz a capacidade de armazenamento do material. Ainda com relação a propriedade de armazenamento de energia observa-se que a amostra RAC/OGVP\_1-60 por estar com o óxido de grafeno melhor disperso na matriz apresentou um aumento de aproximadamente 38% no módulo de armazenamento. O aumento da concentração também apresentou um efeito negativo quando avaliada a estabilidade térmica via TG. Percebeu-se que para altas concentrações RAC/OGVP\_1-60 e

RAC/OGVP\_3-60 houve uma perda de eficiência na transferência e dissipação de calor e que também pode ter afetado negativamente a polimerização contribuindo para formação de oligômeros leves que degradam facilmente a baixas temperaturas, sendo que a concentração ótima observada para esta propriedade foi de 0,01 %m. Os ganhos observados nas propriedades mecânicas e térmicas associadas à propriedade de barreira que o óxido de grafeno pode conferir, torna este nanocompósito uma excelente alternativa para ser aplicado na área de revestimentos, conferindo melhor resistência à corrosão, a esforços mecânicos e estabilidade térmica. As análises de FTIR além de demonstrar alterações significativas em bandas características como a banda de hidroxila, carbonila e lactama, também demonstrou que a polimerização foi efetiva ao não ser constatado banda corresponde a ligação C=C de alcenos, o que significa que não há monômeros livres.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base no trabalho realizado, como sugestão para trabalhos futuros podemos destacar os seguintes temas:

- Avaliar diferentes condições e potências de sonicação (modo pulsos e contínuo)
- Avaliar o desempenho quanto à proteção contra a corrosão em um revestimento
- Avaliar o efeito da centrifugação após a sonicação para tornar mais efetiva a esfoliação do óxido de grafeno evitando os aglomerados
- Avaliar maiores tempos de sonicação para concentrações mais elevadas
- Avaliar a viabilidade de utilizar aditivos dispersantes durante a sonicação para melhorar a dispersão e estabilidade
- Avaliar o efeito de diferentes valores de pH e possíveis funcionalizações na estabilidade da dispersão do óxido de grafeno na resina
- Avaliar a eficiência de outros monômeros nitrogenados para o preparo de outros tipos de resinas acrílicas com diferentes funcionalidades.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, Ariane Souza. **Estudo da polimerização de N-vinil-2-pirrolidona para aplicações em cosméticos**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.
- ALMEIDA, Larissa Solano de. **Produção e caracterização de nanoestruturas de carbono por PECVD**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2021.
- AMIRI, Ahmad *et al.* A review on liquid-phase exfoliation for scalable production of pure graphene, wrinkled, crumpled and functionalized graphene and challenges. **FlatChem**, v. 8, p. 40-71, 2018.
- BACKES, Claudia *et al.* Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation. **Chemistry of materials**, v. 29, n. 1, p. 243-255, 2017.
- BAO, Chenlu *et al.* In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 35, p. 13290-13298, 2011.
- BARROS, Thiago Rodrigo Barbosa *et al.* Estudo e monitoramento tecnológico da utilização do ultrassom em processos químicos e com membranas. **Cadernos de Prospecção**, v. 12, n. 2, p. 360-360, 2019.
- BERBER, Hale; UCAR, Ezgi; SAHINTURK, Utkan. Synthesis and properties of waterborne few-layer graphene oxide/poly (MMA-co-BuA) nanocomposites by in situ emulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 531, p. 56-66, 2017.
- BEZERRA, Ítalo Ricardo Serrão. **Síntese e caracterização do Nanocompósito formado por Polipirrol e Óxido de Grafeno**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2019.
- BOSQUE, Antonio Del *et al.* Mechanical and sensing performance under hydrothermal ageing of wearable sensors made of polydimethylsiloxane with graphitic nanofillers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 209, 2023.
- BURJA, Klemen *et al.* Improved anticorrosion properties of polyurethane coatings based on high-solids acrylics synthesized in a high pressure reactor. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 275-286, 2015.
- BYCHKO, Igor *et al.* Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 164, 2022.



CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CHAUHAN, Dheeraj Singh *et al.* Graphene and graphene oxide as new class of materials for corrosion control and protection: Present status and future scenario. **Progress in Organic Coatings**, v. 147, 2020.

DAI, Hongjie *et al.* Synthesis and response of pineapple peel carboxymethyl cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide)/graphene oxide hydrogels. **Carbohydrate polymers**, v. 215, p. 366-376, 2019.

DONG, Rui; LIU, Lili. Preparation and properties of acrylic resin coating modified by functional graphene oxide. **Applied Surface Science**, v. 368, p. 378-387, 2016.

DREYER, Daniel R. *et al.* The chemistry of graphene oxide. **Chemical society reviews**, v. 39, n. 1, p. 228-240, 2010.

EDUOK, Ubong; SZPUNAR, Jerzy; EBENSO, Eno. Synthesis and characterization of anticorrosion zirconia/acrylic nanocomposite resin coatings for steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 137, 2019.

FAZENDA, Jorge M. R. **Tintas**: ciência e tecnologia. 4. ed. rev. e ampl. São Paulo: Blucher, 2009.

FU, Xiao-bo *et al.* In situ polymerization preparation and mechanical properties of nanocomposites based on PA10T/10I-block-PEG copolymer and graphene oxide. **Nano Materials Science**, v. 4, n. 3, p. 276-284, 2022.

HAACK, Micheli de Souza. **Caracterização de Grafeno obtido por diferentes métodos utilizando Espectroscopia Raman**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

HERNANDEZ, Yenny *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature nanotechnology**, v. 3, n. 9, p. 563-568, 2008.

HU, Huating *et al.* Preparation and properties of graphene nanosheets–polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. **Chemical Physics Letters**, v. 484, n. 4-6, p. 247-253, 2010.

HU, Nantao *et al.* Graphene oxide reinforced polyimide nanocomposites via in situ polymerization. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 12, n. 1, p. 173-178, 2012.

HUANG, Hua-Dong *et al.* Improved barrier properties of poly (lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets. **Journal of Membrane Science**, v. 464, p. 110-118, 2014.

JAYAN, Jitha S. et al. Graphene oxide as multi-functional initiator and effective molecular reinforcement in PVP/epoxy composites. **Journal of Molecular Structure**, v. 1230, p. 129873, 2021.

KIM, Hyunwoo; MIURA, Yutaka; MACOSKO, Christopher W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. **Chemistry of materials**, v. 22, n. 11, p. 3441-3450, 2010.

KUILA, Tapas *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications. **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 7, p. 1061-1105, 2012.

KUMAR, Sachin Sharma Ashok *et al.* New perspectives on Graphene/Graphene oxide based polymer nanocomposites for corrosion applications: The relevance of the Graphene/Polymer barrier coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 154, 2021.

LIMA, Érica Cecília. **Obtenção de Grafeno utilizando esfoliação assistida por Ultrassom**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

MAO, He-nan; WANG, Xiao-gong. Use of in-situ polymerization in the preparation of graphene/polymer nanocomposites. **New Carbon Materials**, v. 35, n. 4, p. 336-343, 2020.

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) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MOURA, Lucas Narcizo de. **Estudo de um método simples para produção de nanocompósitos de grafeno multicamadas no poliestireno-bloco-polibutadieno-bloco-poliestireno**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

MOURA, Lucas Narcizo de; VALERA, Ticiane Sanches. Estudo de um método simples para produção de nanocompósitos de grafite de poucas camadas no poli (estireno-B-Butadieno-B-estireno). 2016, **Anais.. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica**, 2016.

MÜLLER K, Bugnicourt E, Latorre M, Jorda M, Echegoyen Sanz Y, Lagaron J, et al. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields. **Nanomaterials**. 2017;7:74-121

NANGAI, E. Kayalvizhi; SARAVANAN, S. Synthesis, fabrication and testing of polymer nanocomposites: A review. **Materials Today: Proceedings**, 2021.

- ODIAN, George. **Principles of Polymerization**. 4. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley Interscience, 2004.
- PAREDES, J. I. *et al.* Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, v. 24, n. 19, p. 10560-10564, 2008.
- POTH, Ulrich *et al.* **Acrylic resins**. Hanover, Germany: Vincentz Network, 2011.
- POTTS, Jeffrey R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5-25, 2011.
- RIBEIRO, Hélio *et al.* Hybrid 2D nanostructures for mechanical reinforcement and thermal conductivity enhancement in polymer composites. **Composites Science and Technology**, v. 159, p. 103-110, 2018.
- SEGUNDO, José Etimógenes Duarte Vieira; VILAR, Eudésio Oliveira. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.
- SHARIFALHOSEINI, Zahra *et al.* Surface modification of mild steel before acrylic resin coating by hybrid ZnO/GO nanostructures to improve the corrosion protection. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 83, p. 333-342, 2020.
- SOARES, Pedro Henrique Trindade. **Síntese do Nanocompósito Óxido de Grafeno e azul da Prússia e aplicação na detecção de glicerol**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.
- STOBINSKI, L. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 195, p. 145-154, 2014.
- TAMAYO, Laura *et al.* Polymer composites with metal nanoparticles: synthesis, properties, and applications. In: Polymer composites with functionalized nanoparticles. **Elsevier**, 2019. p. 249-286.
- TRIVEDI, Dhaiwat N.; RACHCHH, Nikunj V. Graphene and its application in thermoplastic polymers as nano-filler-A review. **Polymer**, v. 240, 2022.
- WANG, Xin *et al.* In situ polymerization of graphene nanosheets and polyurethane with enhanced mechanical and thermal properties. **Journal of materials Chemistry**, v. 21, n. 12, p. 4222-4227, 2011.
- WANG, Zhaokun *et al.* In-situ polymerization to prepare reduced graphene oxide/polyaniline composites for high performance supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 32, p. 101742, 2020.
- XU, Wenqing *et al.* In-situ polymerization of eco-friendly waterborne polyurethane/polydopamine-coated graphene oxide composites towards enhanced

mechanical properties and UV resistance. **Journal of Cleaner Production**, v. 373, 2022.

YANG, Yukun *et al.* Preparation and properties of a self-crosslinking styrene acrylic emulsion using amino-functional graphene oxide as a crosslinking agent and anti-corrosion filler. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 16, p. 1814-1823, 2022.

YI, Min; SHEN, Zhigang. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 22, p. 11700-11715, 2015.

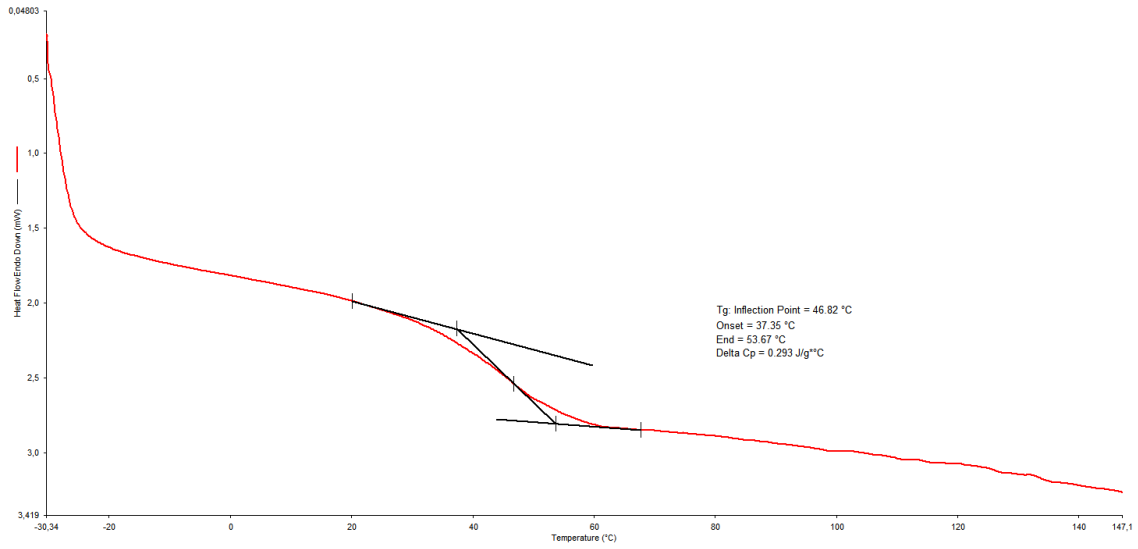
ZHANG, Yumin *et al.* Graphene-like two-dimensional nanosheets-based anticorrosive coatings: A review. **Journal of Materials Science & Technology**, 2022.

**APÊNDICES**

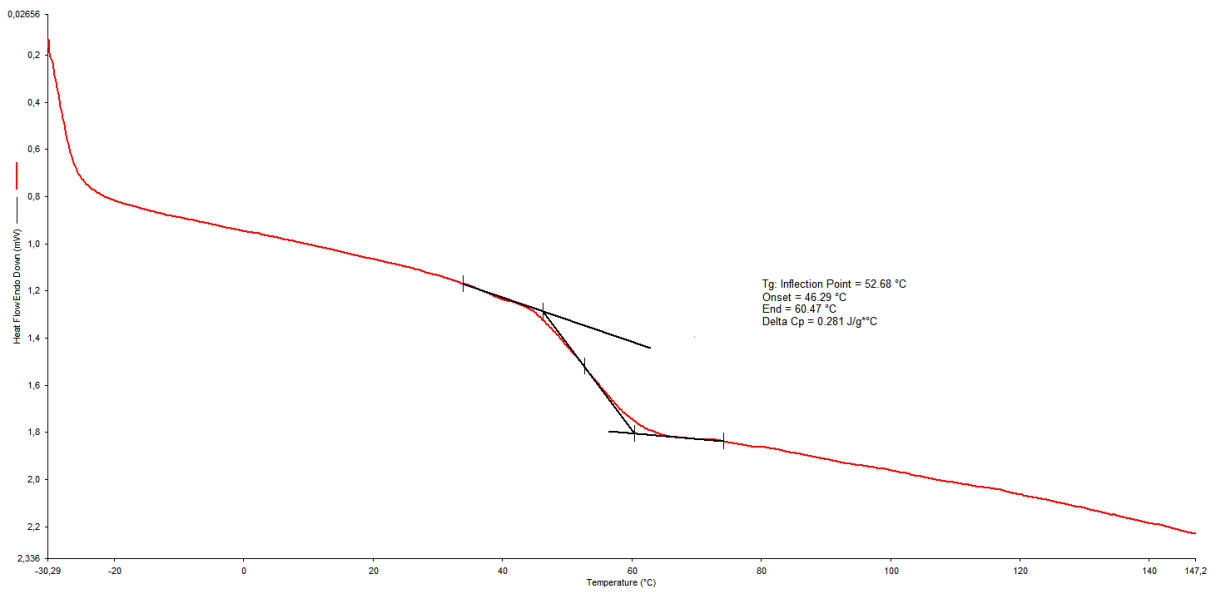
APÊNDICE A – CURVAS DE DSC .....	84
APÊNDICE B – CURVAS DE TG.....	87
APÊNDICE C – ESPECTROS DE FTIR .....	89

## APÊNDICE A – CURVAS DE DSC

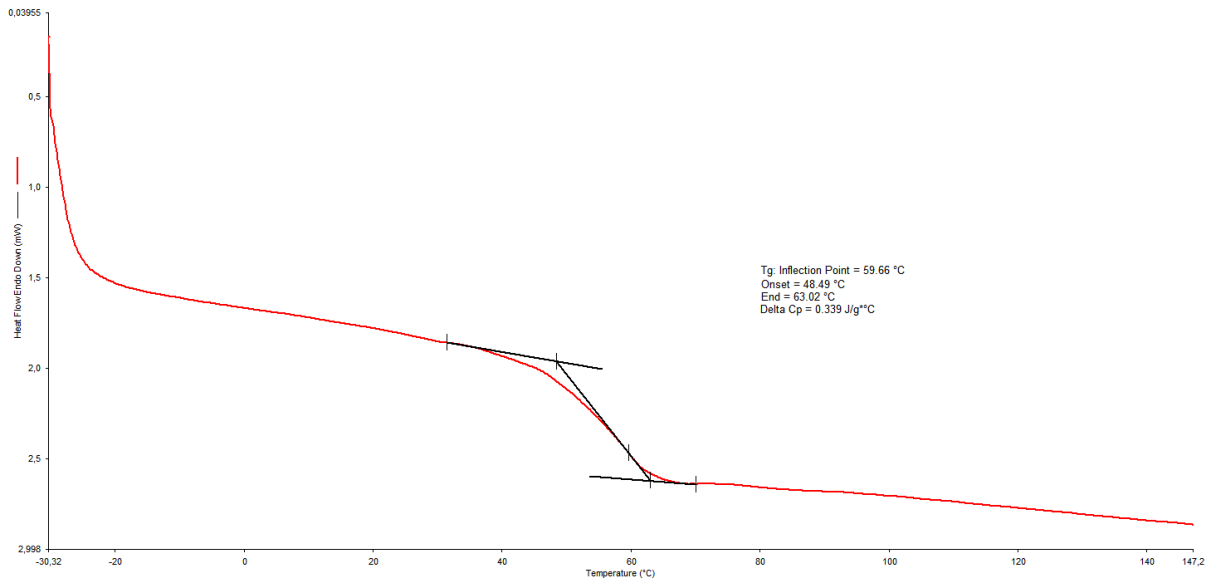
RAC/OGVP\_000-0



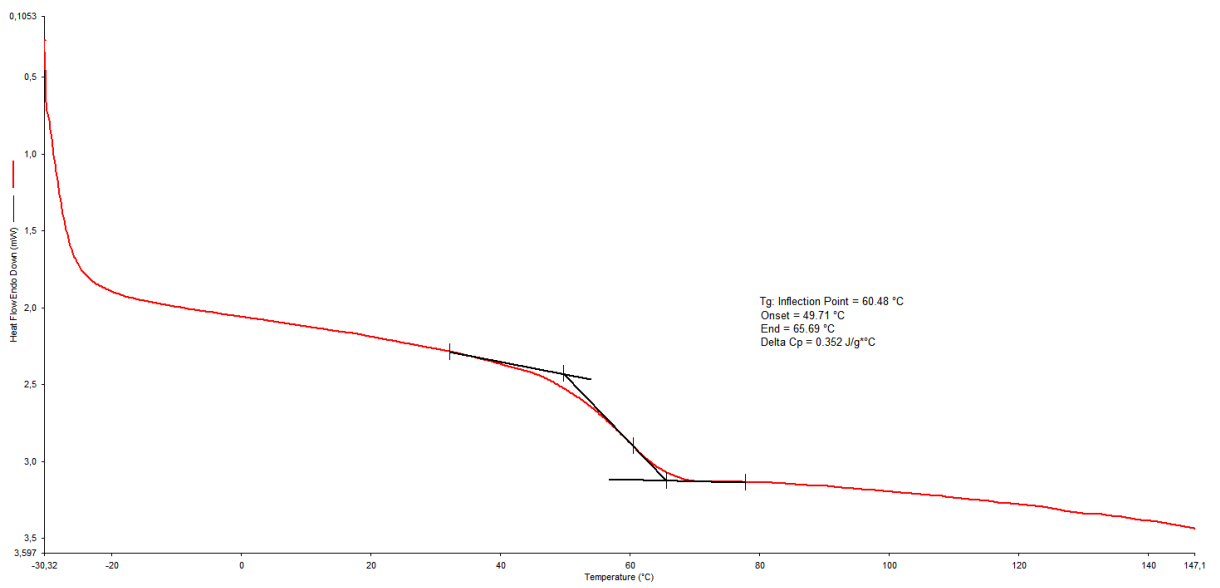
RAC/OGVP\_001-60



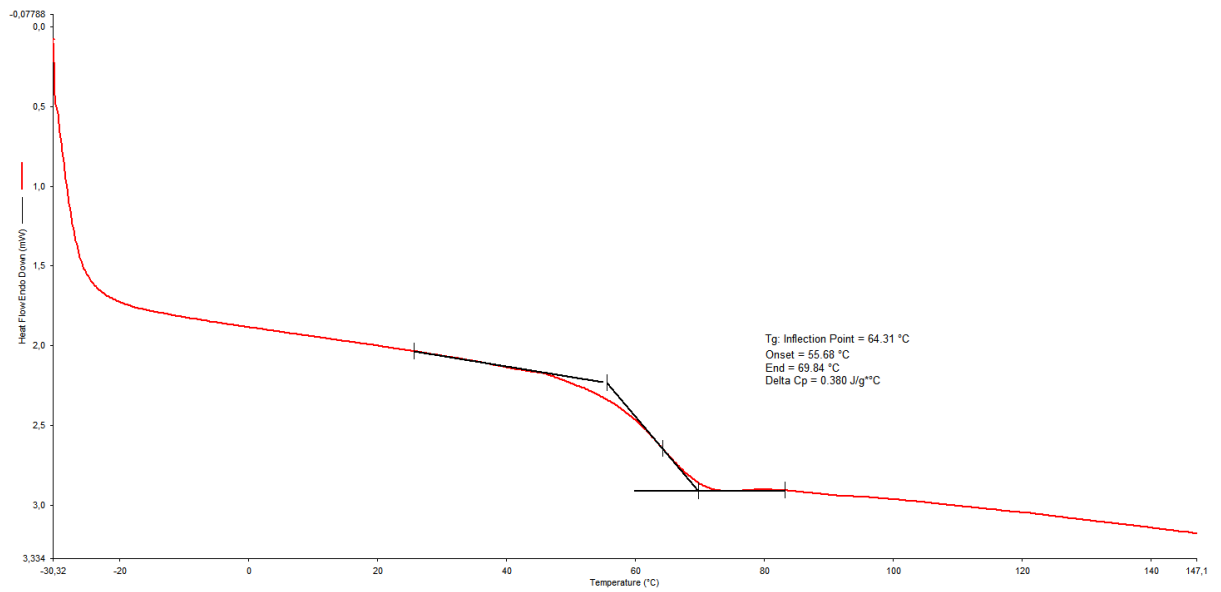
RAC/OGVP\_005-60



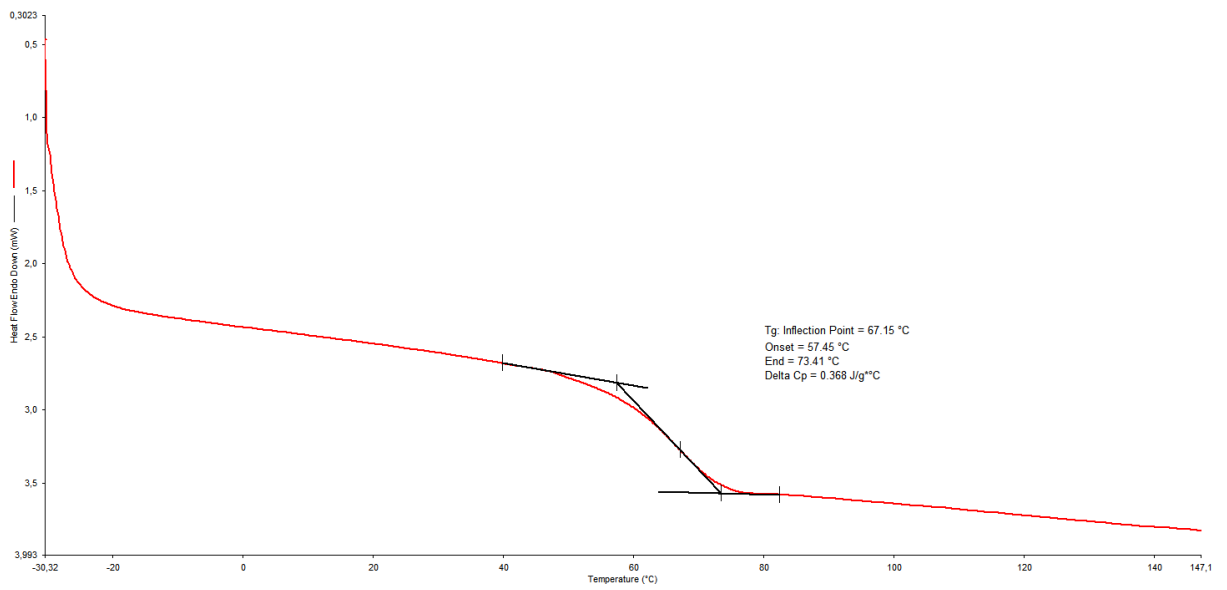
RAC/OGVP\_01-60



## RAC/OGVP\_1-60



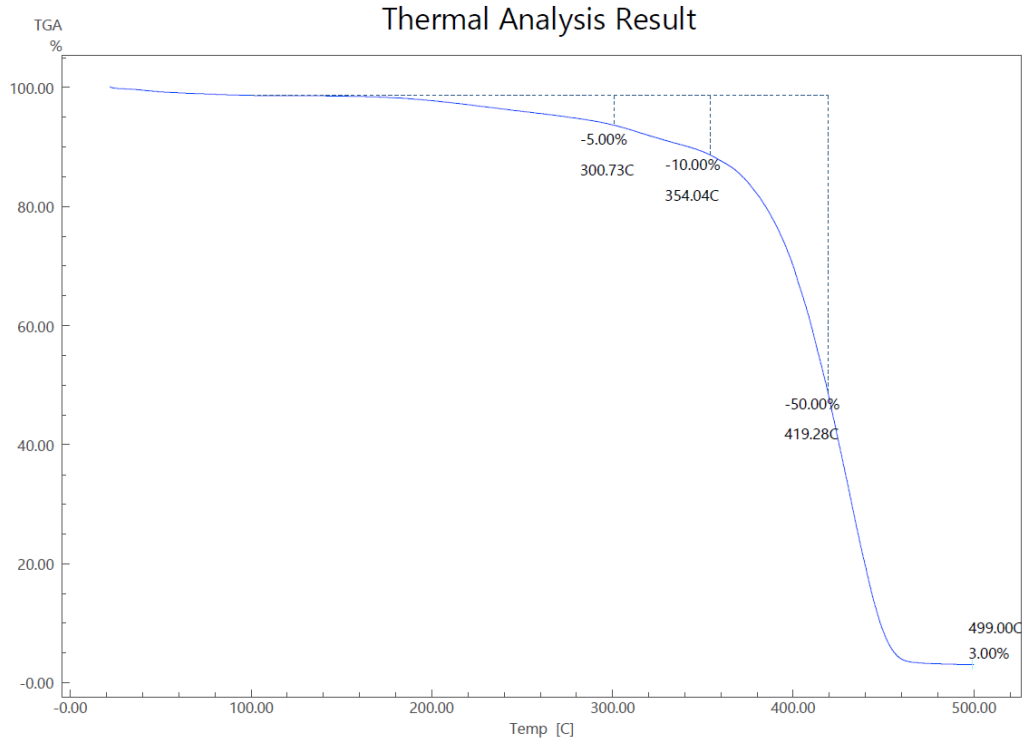
## RAC/OGVP\_3-60



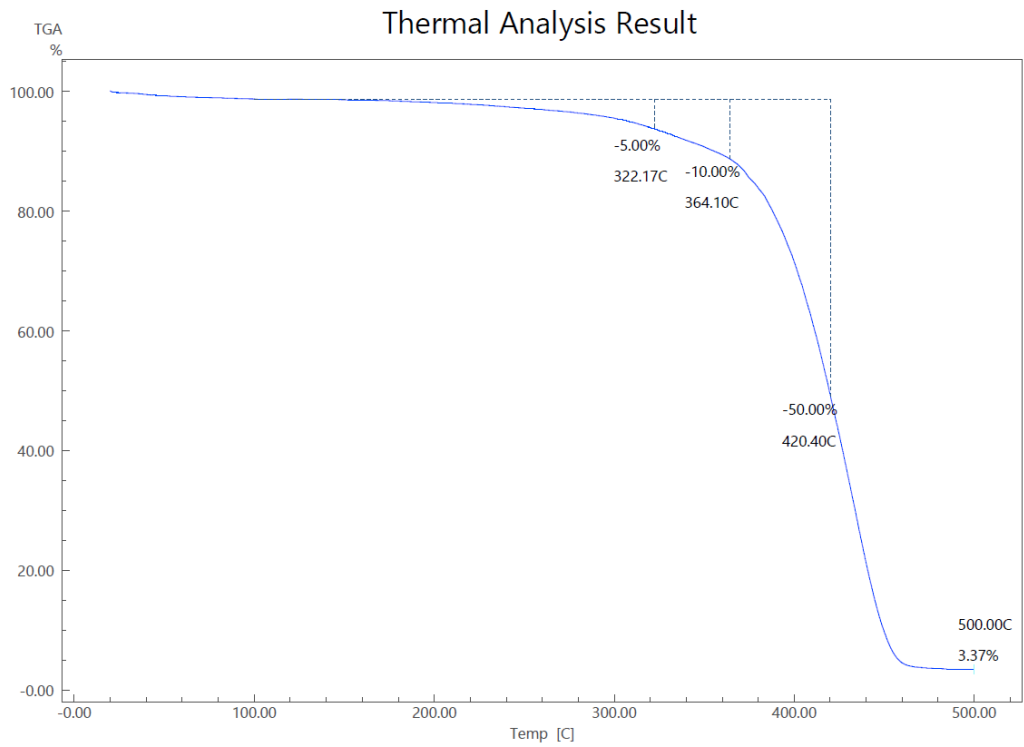


**APÊNDICE B – CURVAS DE TG**

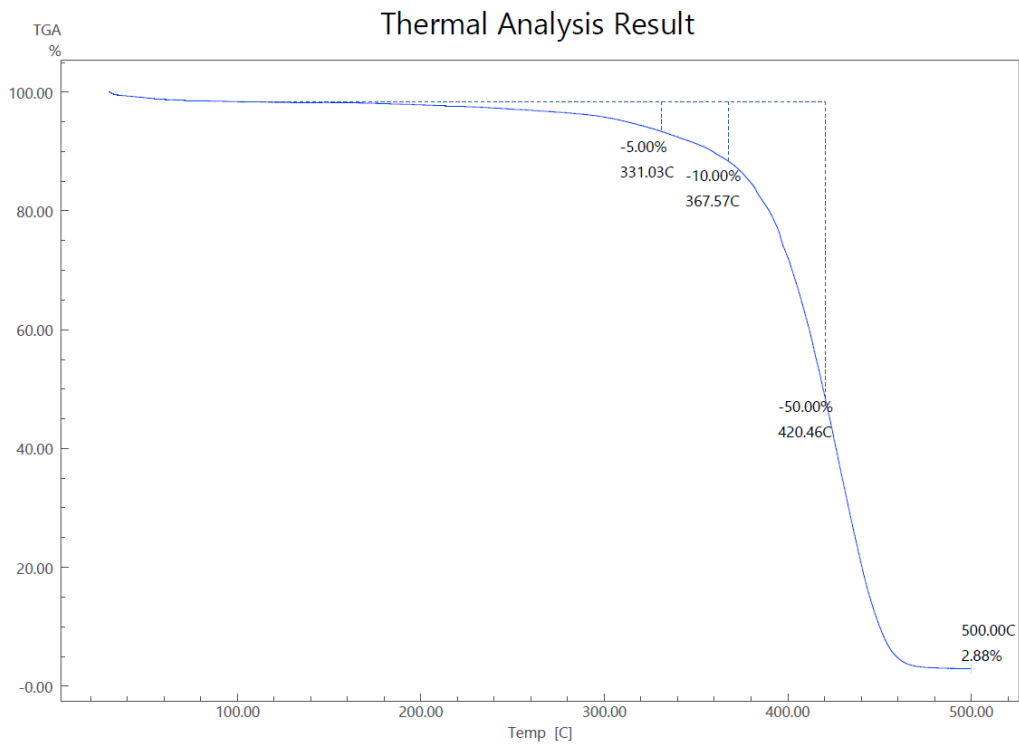
RAC/OGVP\_000-0



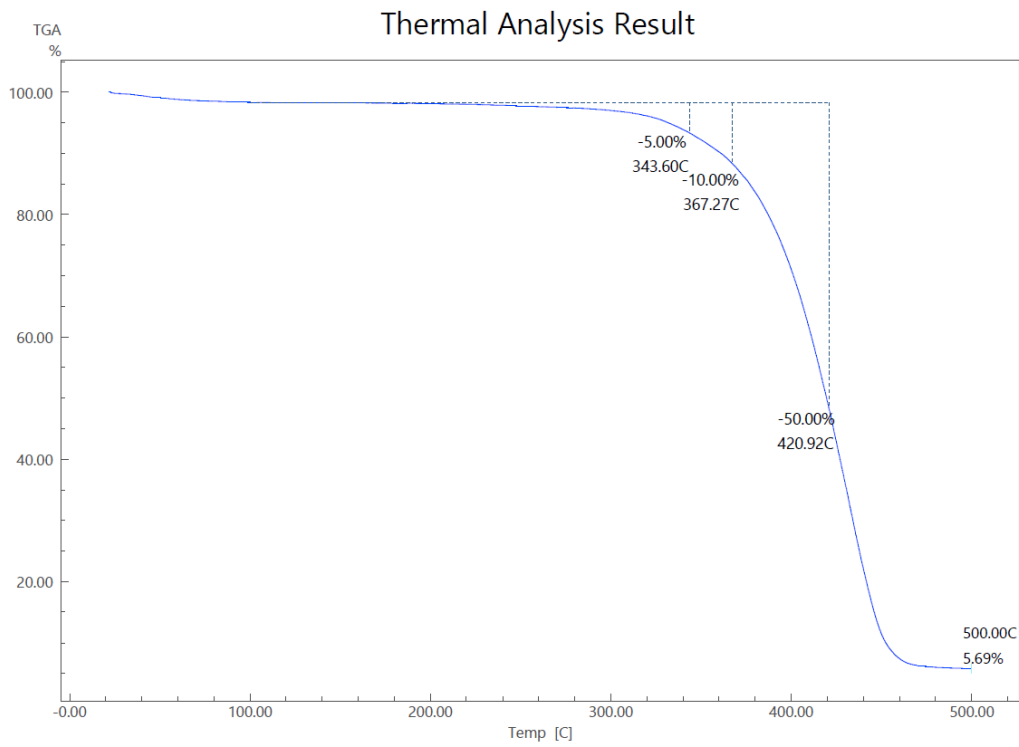
RAC/OGVP\_001-60



RAC/OGVP\_005-60

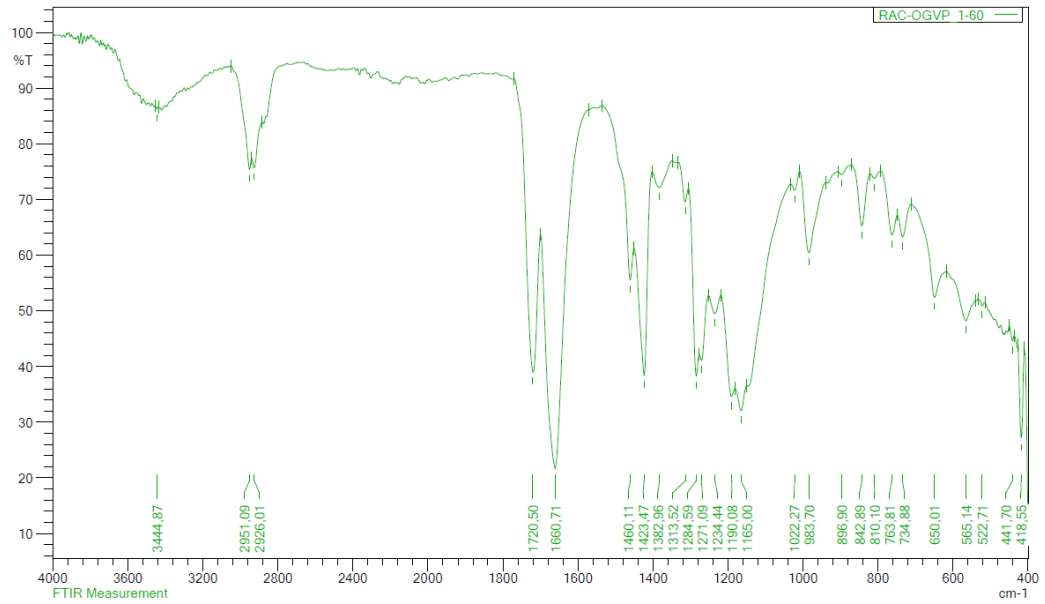


RAC/OGVP\_01-60



## APÊNDICE C – ESPECTROS DE FTIR

### RAC/OGVP\_1-60



### RAC/OGVP\_3-60

