

RESISTÊNCIA MECÂNICA E TÉRMICA DE COMPÓSITOS RETICULADOS DE PVA/ÓXIDO DE GRAFENO

MECHANICAL AND THERMAL RESISTANCE OF CROSS- LINKED PVA/GRAPHENE OXIDE COMPOSITES

Felipe de Andrade Oliveira Silva¹

Marcos Gomes Ghislandi²

RESUMO

Filmes compósitos de PVA com ácido cítrico e óxido de grafeno foram sintetizados via *drop casting*, e reticulados por meio de tratamento térmico a 140 °C por duas horas. A influência das cargas nas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas foram caracterizadas por meio de ensaios de tração, termogravimetria, e espectroscopia UV/VIS. O uso combinado do ácido cítrico e do óxido de grafeno se mostrou bastante eficaz ao promover um aumento na resistência mecânica de 11,3±1,4 MPa (PVA puro) para 37,1±2,1 MPa (amostra com tratamento térmico e 5% de ácido cítrico e 0,5% de óxido de grafeno). Ocorreu, porém, uma redução na deformação máxima de 333,0±80,8% (PVA puro) para 84±14% (amostra com tratamento térmico e 5% de ácido cítrico e 0,5% de óxido de grafeno). Os maiores valores obtidos representam um aumento de 228% na resistência mecânica e uma redução de 56% na deformação máxima. A estabilidade térmica dos filmes foi analisada por termogravimetria; constatou-se que a adição das cargas, juntamente com o tratamento térmico, provoca um aumento na temperatura de degradação, que passou de 269 °C (PVA puro) para 325 °C para a amostra com 5% de ácido cítrico e 0,5% de óxido de grafeno. As propriedades ópticas foram investigadas por meio de espectroscopia UV/VIS onde foi observado o amarelamento decorrente do tratamento térmico representado por uma redução na transmitância dos 300-450 nm.

Palavras-chave: Compósitos. Grafeno. *Cross-linking*

¹ Bacharelado em Engenharia de Materiais – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho. 2019

² Orientador do Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho. 2019

ABSTRACT

PVA composite films with citric acid and graphene oxide were synthesized via drop casting and crosslinked by heat treatment at 140 ° C for two hours. The influence of loads on mechanical, thermal and optical properties were characterized by tensile tests, thermogravimetry. and UV / VIS spectroscopy. The combined use of citric acid and graphene oxide proved to be very effective in promoting an increase in mechanical strength from 11.3 ± 1.4 MPa (pure PVA) to 37.1 ± 2.1 MPa (heat treated sample and 5% citric acid and 0.5% graphene oxide). However, there was a reduction in the maximum deformation from $333.0 \pm 80.8\%$ (pure PVA) to $84 \pm 14\%$. The highest values obtained represent a 228% increase in mechanical strength and a 56% reduction in maximum deformation. The thermal stability of the films was analyzed by thermogravimetry; The addition of the fillers together with the heat treatment resulted in an increase in the degradation temperature from 269 ° C (pure PVA) to 325 ° C for the sample with 5% citric acid and 0.5 % graphene oxide. Optical properties were investigated by UV / VIS spectroscopy where yellowing due to heat treatment represented by a reduction in transmittance of 300-450 nm was observed.

Keywords: Composites. Graphene. Cross-linking

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da sociedade está intimamente atrelado ao desenvolvimento e à aplicação de novos materiais. Atualmente a pesquisa em materiais está bastante focada em nanotecnologia, que é uma área interdisciplinar focada na obtenção e manipulação de materiais com ao menos uma dimensão inferior a 100 nm, como nanopartículas, nanofios, entre outros (LANGER, 2015).

As pesquisas realizadas em torno da nanotecnologia intensificaram bastante na última década a atenção do mundo todo

para este novo campo da ciência, uma vez que por meio dela tem-se obtido avanços na medicina, biologia, química, física e engenharia. Como aplicações podemos citar: formas de promover ataques seletivos a tumores (UNZUETA et al., 2017; ZHAO et al., 2018), desenvolver baterias com maior capacidade (ABNAVI et al., 2017), reforço estrutural e aditivos para concretos (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010), fotocatalise de contaminantes e corantes para tratamento da água (VANDARKUZHALI et al., 2018), células fotovoltaicas mais eficazes (WANG et al.,

2018; AEINEH et al. 2018), geração de hidrogênio (SHI et al., 2018), etc.

Por serem fáceis de produzir, baratos e duráveis, os polímeros sintéticos, desde seu surgimento, mostraram-se viáveis para diversas aplicações e atualmente são indispensáveis em nossos cotidianos (NMAZI, 2017), estando presentes na forma de fibras têxteis, adesivos, descartáveis de uso geral, tintas, embalagens, coletes a prova de balas, *stents* para angioplastia (MCMAHON et al., 2018), componentes das indústrias automobilística e aeroespacial. Comumente os polímeros são empregados na forma de compósitos poliméricos, isto é, adiciona-se uma carga (segunda fase) que, através de dispersão e uma interação com a matriz polimérica, gera um material com propriedades superiores.

Nanocompósitos são resultantes da dispersão de uma carga nanométrica em uma matriz polimérica. Este tipo de combinação é bastante interessante pois cargas nanométricas apresentam áreas superficiais específicas bastante elevadas e são capazes de promover consideráveis melhoras nas propriedades dos compósitos, mesmo em baixas concentrações; em contrapartida são consideravelmente mais difíceis de dispersar e desaglomerar (PAUL e ROBESON, 2008). A natureza da superfície dos componentes tem um papel muito importante na eficiência dos

nanocompósitos por determinar as interações entre a matriz e a carga. Caso não haja boa interação entre as fases é comum que ocorra aglomeração da carga e/ou baixa transferência de tensão, o que macroscopicamente se reflete como reforço ineficaz ou até mesmo fragilização do compósito. (Maron et al., 2018)

Diferentes abordagens foram propostas para melhorar a dispersão das cargas em nanocompósitos poliméricos, como *melt pressing*, extrusão, polimerização *in situ* e *solvent casting* (JOUAULT et al., 2014; BRANDEBURG et al., 2017; HERNÁNDEZ et al., 2009; ISAYEV, KUMAR e LEWIS, 2009). Esta última consiste em misturar uma solução polimérica e uma suspensão da carga desejada e em seguida retirar o solvente por evaporação ou técnica afim. *Solvent casting* tem se mostrado uma técnica bem-sucedida em produzir compósitos altamente dispersos sem comprometer a estrutura das cargas ou do polímero.

Uma outra estratégia para aumentar a resistência de polímeros é a reticulação, que consiste na promoção de ligações cruzadas (*cross-links*), ou seja, ligações entre as cadeias poliméricas que promovem uma estrutura de rede, resultando em um polímero mais rígido, resistente e com estabilidade térmica aprimorada. Este processo, porém, tende a reduzir a quantidade de deformação suportada pelo

polímero até a fratura (BIRCK et al., 2014; KRUMOVA et al., 2000).

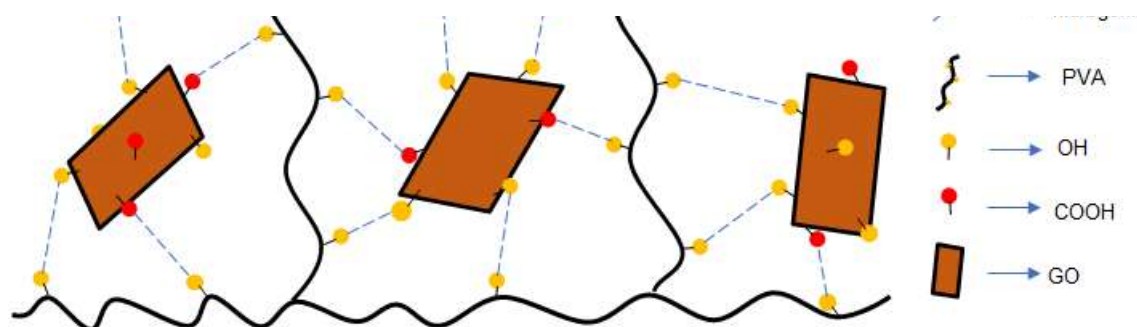
Dentre as várias cargas nanométricas já estudadas, o grafeno e seus derivados estão entre as que mais se destacam devido às propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e ópticas que podem conferir aos compósitos (POTTS et al., 2011). Teorizado em 1947 (WALLACE, 1947) e isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, o grafeno chamou a atenção do mundo pelas suas notáveis propriedades, como um altíssimo módulo de Young, elevada condutividade elétrica e térmica, impermeabilidade a gases e propriedades ópticas interessantes advindas do confinamento eletrônico em duas dimensões devido ao longo sistema π conjugado. Todas estas propriedades atraíram interesse para potenciais aplicações do grafeno como sensores de gás, nanocompósitos, células solares e outras (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

O uso combinado de cargas grafênicas e *cross-links* para reforço mecânico de polímeros é uma área de estudo bastante promissora no design de materiais avançados. Através do controle de suas variáveis é possível causar ajustes precisos sobre as propriedades do material gerado, o que é bastante interessante, tanto no âmbito acadêmico quanto em âmbito industrial (WU et al., 2017; SOUTIF e BROSSE, 1990).

Obtido através da hidrólise do poliacetato de vinila, o polivinil-álcool (PVA) é amplamente utilizado em aplicações industriais, sendo usado na forma de adesivo, emulsificante, cobertura para fibras e papel, e na preparação de outras resinas e embalagens. Ele e seus derivados são muito estudados e aplicados nas áreas médica, cosmética e farmacêutica devido a sua atoxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade e hidrofiliabilidade controlada (CHIELLINI et al., 2003), tornando-o um excelente excipiente para fármacos. Hidrogéis de PVA também são muito estudados para aplicação como tecidos artificiais, lentes de contato, liberação controlada de fármacos, etc. (MUPPALANENI e OMIDIAN, 2013). Entretanto, seu uso muitas vezes é limitado pela sua resistência mecânica relativamente baixa e sua solubilidade em água.

Como forma de solucionar estes problemas várias alternativas foram propostas, entre elas a promoção de cross-links por diversos agentes reticulantes (KRUMOVA et al. 2000; PHILIPP, 1979; SONKER, 2018; WU et al. 2017), além da adição de cargas grafênicas, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) (CHEN et al., 2015; SALAVAGIONE, GÓMEZ e MARTÍNEZ, 2009; SRIDHAR e OH, 2010). A Figura 1 mostra um esquema

Figura 1: Esquema das interações para compósito PVA/GO.



representativo da estrutura e das interações dos compósitos PVA/GO. No entanto,

al., 2008; TABARY et al., 2014; WANG et al., 2014).

Fonte: O autor.

alguns estudos relatam uma competição sobre as interações entre o PVA e o GO e a reticulação do polímero, uma vez que ambas dependem da presença dos grupos hidroxila do PVA. Propor um mecanismo que compense essa competição sem comprometer outras propriedades do PVA pode ser a chave para obtenção de compósitos muito mais resistentes e versáteis para diversas aplicações.

O ácido cítrico (CTR) é um poliácido orgânico atóxico, naturalmente produzido pelo corpo humano através do ciclo de Krebs, amplamente utilizado pela indústria alimentícia e farmacêutica como conservante e regulador de pH. Também é um aditivo em polímeros, utilizado como plastificante (WANG et al., 2014) e como agente reticulante, especialmente em poliálcoois como o PVA, com o qual forma ésteres aos 130 °C, modificando sua estrutura e as propriedades (THOMAS et

Este trabalho tem como objetivo produzir compósitos de PVA com resistências mecânica e térmica elevadas, fazendo uso de duas cargas distintas: óxido de grafeno (GO) e ácido cítrico (CTR). A partir de ensaios mecânicos, espectroscopia UV/VIS e termogravimetria estudar sua influência conjunta na estrutura e nas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas dos compósitos.

METODOLOGIA

Para analisar a influência do CTR e do GO no aumento da resistência mecânica e térmica do PVA, as amostras foram preparadas em quatro grupos: Filmes de PVA puro (grupo de controle), filmes de PVA com GO (PVA/GO), filmes de PVA com CTR (PVA/CTR), e filmes de PVA com CTR e GO (PVA/CTR/GO). O PVA utilizado foi obtido da Sigma Aldrich (Mw ~ 61000) e o ácido cítrico utilizado foi obtido da Química Moderna, ambos

utilizados sem tratamento. O GO utilizado foi o mesmo obtido por Nogueira (2019), utilizado sem tratamento.

O processo de obtenção dos filmes está esquematizado na Figura 2. Todos os filmes foram obtidos a partir de uma solução padrão de PVA 10%, obtida por meio da dissolução do polímero em água deionizada a aproximadamente 85 °C por duas horas, que em seguida foi resfriada à temperatura ambiente. Os filmes de PVA puro foram obtidos *via drop cast* da solução de PVA 10 % em placas de vidro (4 ml por placa), e secos por 48h em condições ambientes. Os filmes de PVA/GO foram obtidos acrescentando-se solução de GO à solução polimérica, com concentrações relativas de 0,1 e 0,5 % de carga em relação à matriz. Essa \secas por 48h em condições ambientes. Os filmes de PVA/CTR foram obtidos pela adição de CTR em pó à solução polimérica, de modo que as concentrações de CTR em relação ao PVA fossem de 1, 2,5 e 5 %, respectivamente, estas concentrações foram escolhidas baseando-se no trabalho de Tabary, Birck e Degoutin (2014), que usaram estudaram a influência do *cross-linking* do PVA com CTR em concentrações elevadas e observaram uma acentuada fragilidade, o que não é desejado em nosso trabalho. As soluções poliméricas foram depositadas em placas de vidro, secas por 48h sob condições ambientes e posteriormente submetidas a um tratamento

térmico de 140 °C por duas horas para induzir a reticulação do polímero; os filmes reticulados foram conservados em atmosfera ambiente por 7 dias para reidratação. Os filmes de PVA/CTR/GO foram obtidos acrescentando-se GO e CTR à solução de PVA, variando-se a concentração relativa de GO em 0,1% e 0,5%, e a concentração de CTR em 1, 2,5 e 5 % em relação ao PVA. A mistura foi agitada mecanicamente por duas horas, depositada em placas de vidro e seca por dois dias em condições ambiente. Os filmes obtidos foram submetidos ao tratamento térmico de 140 °C por duas horas para induzir a reticulação do polímero; os filmes foram conservados em atmosfera ambiente por 7 dias para reidratação. Os grupos amostrais estão sumarizados no Quadro 1.

Os filmes obtidos tiveram sua resistência medida por ensaios de tração em uma máquina universal de ensaios (Time Group, modelo WDW50EB) à uma taxa de 12,5 mm/min. Foram realizados sete ensaios para cada um dos doze grupos amostrais para obter valores médios de resistência e deformação confiáveis.

Quadro 1: Grupos amostrais PVA/CTR/GO testados.

CTR/GO	0.0%	0,1%	0,5%
0%	PVA	GO0.1%	GO0.5%
1%	CTR1%	CTR1%/GO0.1%	CTR1%/GO0.5%
2,5%	CTR2.5%	CTR2.5%/GO0.1%	CTR2.5%/GO0.5%
5%	CTR5%	CTR5%/GO0.1%	CTR5%/GO0.5%

Fonte: O autor.

As propriedades ópticas foram avaliadas através das curvas de transmitância, obtidas por meio de espectroscopia no ultravioleta visível (UV/VIS) na faixa dos 200 a 700 nm, em um espectrofotômetro digital UV/VIS (Phox, modelo DF20).

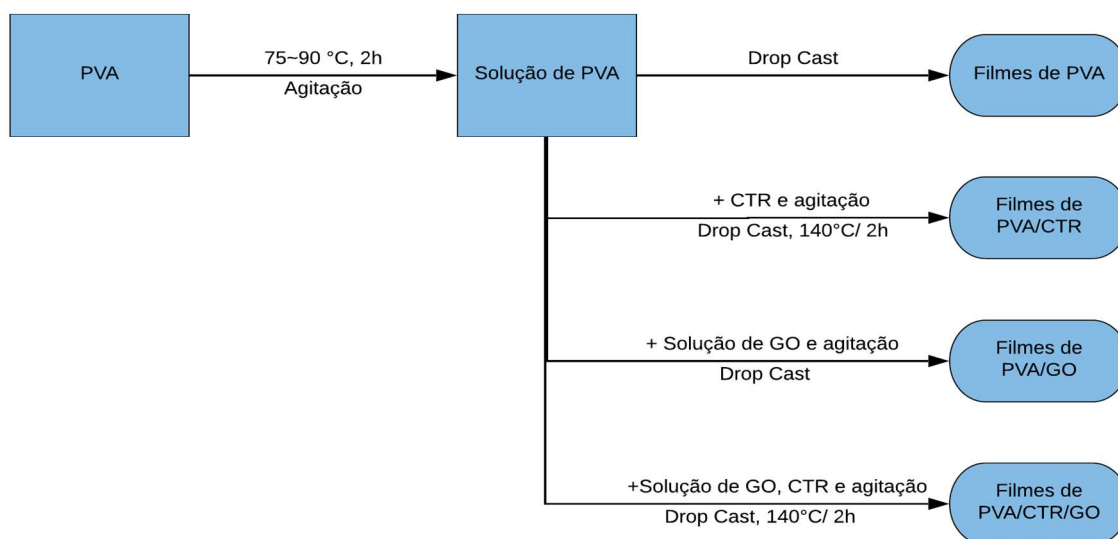
A estabilidade térmica dos filmes foi avaliada a partir dos perfis das curvas de TGA e DTA, obtidas em um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60/60H, utilizando porta amostra de platina, atmosfera de ar sintético, com fluxo

do gás de 100 mL min⁻¹, e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

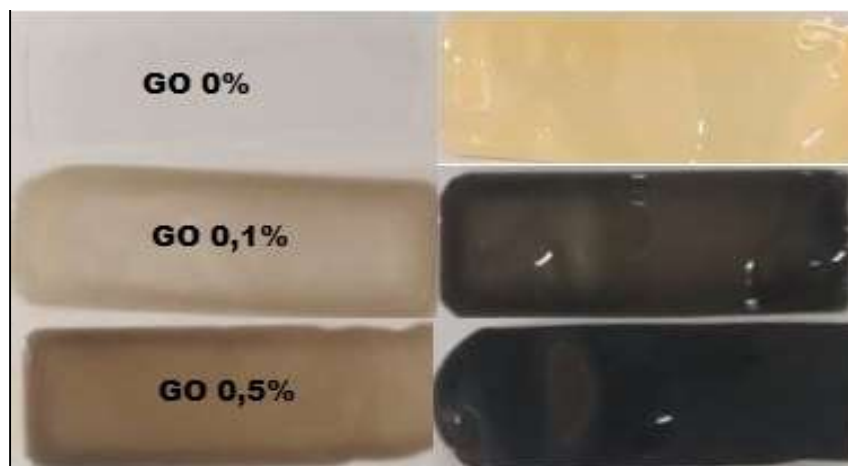
Os filmes que foram submetidos ao tratamento térmico apresentaram um amarelamento conforme mostra a Figura 3, que se mostrou mais intenso nos filmes com maior teor de CTR. Este fenômeno já foi observado por Lu e Yang (1999), que o relacionaram a formação de poliácidos insaturados devido à desestabilização da hidroxila do CTR durante tratamento térmico.

Figura 2 Esquema de preparação dos filmes compósitos.



Fonte: O autor.

Figura 3: Fotografia dos filmes obtidos antes (esquerda) e depois do tratamento térmico a 140 °C por duas horas.

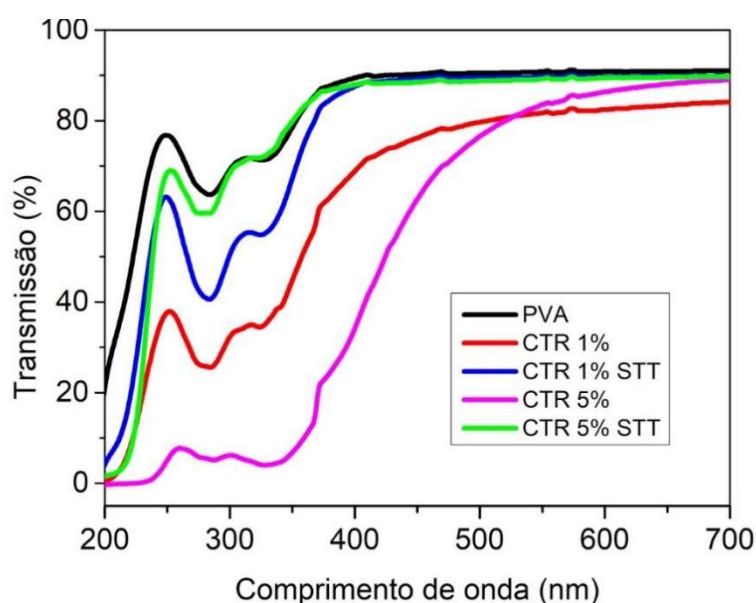


Fonte: O autor.

A Figura 4 mostra os gráficos de transmissão obtidos via espectroscopia UV/Visível (UV-VIS), onde podemos observar que as amostras submetidas ao tratamento térmico, e com mais altas concentrações de CTR, apresentam uma absorção pronunciada na faixa dos 300-450 nm. Tais absorções são reflexo do amarelamento causado ao filme.

Segundo a ICTAC (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*), uma forma de definir análises térmicas é como o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e sua temperatura, à medida que a amostra é aquecida ou resfriada de maneira controlada. Análises térmicas são importantes ferramentas na caracterização

Figura 4: Espectro de UV-Visível dos filmes de PVA com CTR, com e sem tratamento térmico (STT).



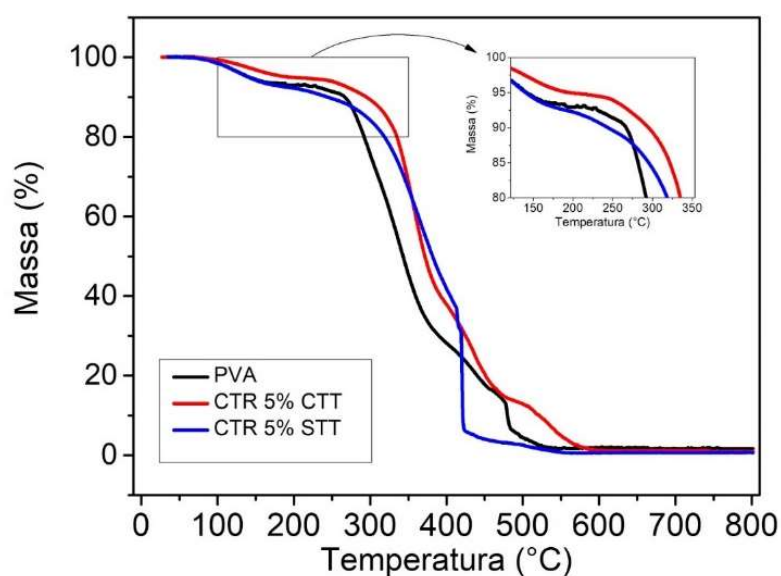
Fonte: O autor.

de materiais por permitirem inferências sobre a estrutura, determinação de propriedades e investigação de reações. A termogravimetria (TG) é uma técnica onde a massa da amostra é monitorada enquanto é submetida a um programa de temperatura e atmosfera controlados e variações de massa podem fornecer informações sobre mudanças estruturais, reações, decomposição, etc (BROWN e GALLAGHER, 2008). Para este trabalho definiremos a temperatura de degradação como a temperatura *onset* da curva de perda de massa, segundo a ISO 11358-1 a temperatura *onset* é o ponto de intersecção entre a extrapolação da linha de base da curva de massa e a reta tangente à curva TG no ponto de derivada máxima.

Todos os grupos amostrais apresentaram um comportamento similar:

uma primeira perda de massa ocorre entre 70 e 160 °C, com perdas de massa de 5% a 8%, referente à saída da água adsorvida e estrutural do polímero (SIDDAIAH et al, 2018). A segunda perda de massa ocorre entre 260 e 440 °C, com perda de massa entre 60% e 70%, é referente à clivagem dos grupos oxigenados e decomposição da cadeia principal (CHEN et al, 2015). A tabela 1 mostra as temperaturas *onset* da degradação das amostras com GO e CTR, com e sem tratamento térmico. É perceptível o aumento da estabilidade térmica em todas as amostras de compósitos em relação ao PVA puro devido ao deslocamento da curva para temperaturas superiores, porém as amostras submetidas ao tratamento térmico apresentaram valores superiores, indicando que o tratamento

Figura 5: Curvas de perda de massa de massa para filmes de PVA com 5% de CTR com e sem tratamento térmico (CTT e STT, respectivamente).



Fonte: O autor.

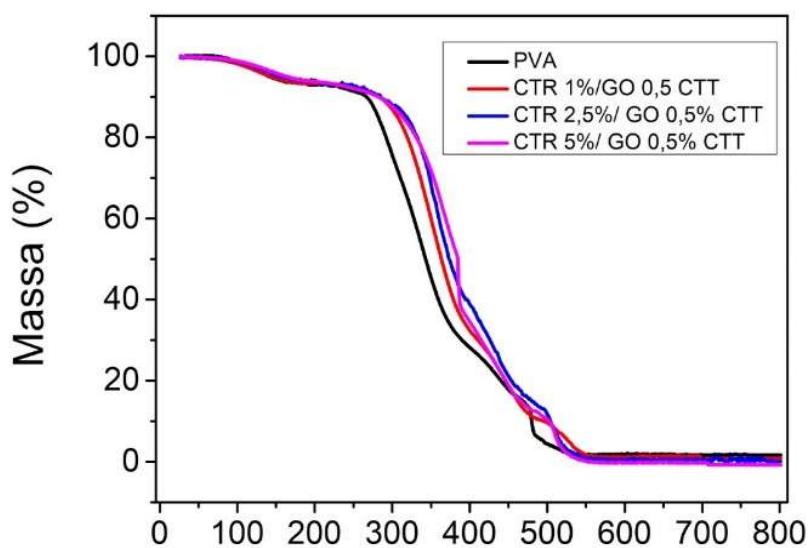
térmico adiou o processo de decomposição térmica do PVA.

Na Figura 5, que mostra as curvas de TG comparando o filme de PVA puro e os filmes com 5 % de CTR com e sem tratamento térmico de 140 °C por duas horas, é visível que a amostra submetida ao tratamento térmico apresenta uma menor perda de massa inicial e tem sua curva deslocada para temperaturas superiores, apresentando uma degradação retardada. A reticulação substitui as pontes de hidrogênio (rede física) por ligações covalentes (rede química) muito mais estáveis (CHEN et al., 2015), o que justifica o aumento da temperatura de degradação. A adição do GO no PVA pode aumentar consideravelmente a condutividade térmica do compósito, prevenindo o processo de degradação térmica e aumentando a

estabilidade térmica devido às interações com a o GO (Kim et al., 2017).

A Figura 6 mostra as curvas de TG dos filmes, com diferentes teores de CTR, que foram submetidos ao tratamento térmico. Observamos que a temperatura de degradação aumenta de acordo com o teor de CTR, indo de 306,7 °C com 1 % de CTR para 325 °C com 5 % de CTR. Foi constatado que o uso combinado da reticulação e da adição de GO resultou em amostras com maior estabilidade térmica que aquelas sem GO, o que significa que tanto a reticulação causada pelo CTR quanto a adição de GO são capazes de aprimorar as propriedades térmicas dos compósitos.

Figura 6: Curvas de TG dos filmes com CTR e GO em comparação com o PVA.



Fonte: O autor.

Tabela 1: Temperaturas onset de degradação dos filmes com tratamento térmico (CTT) e sem tratamento térmico (STT).

Amostra	Temperatura onset (°C)	ΔT em relação ao PVA (°C)
PVA	268,9	-
CTR 1%/ GO 0,5% STT	293,2	24,2
CTR 2,5%/ GO 0,5% STT	309,6	40,6
CTR 5%/ GO 0,5% STT	314	45,4
CTR 1%/ GO 0,5% CTT	306,7	37,74
CTR 2,5%/ GO 0,5% CTT	317	48,1
CTR5%/ GO 0,5% CTT	325	56,04

Fonte: O autor.

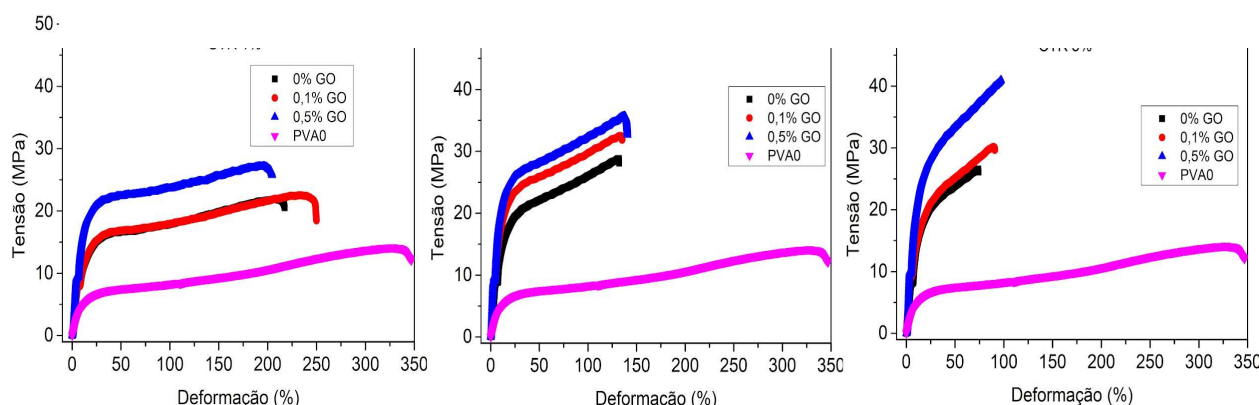
Curvas representativas dos ensaios mecânicos são mostradas e comparadas com a curva do PVA puro na Figura 7. Os filmes de PVA puro apresentaram um limite de resistência à tração médio de $11,3 \pm 1,4$ MPa e deformação máxima de $333 \pm 80\%$. Com apenas 0,1 % de GO obtivemos um aumento médio de 47% na resistência, sem comprometer a ductilidade, já com 0,5% e 1% de GO houve um aumento de 40% e 86% na resistência à tração, respectivamente. Essa tendência é clara ao considerarmos que ao inserir uma nanocarga em um polímero visando o aumento de resistência, caso haja uma boa dispersão e interação, é gerada uma transferência de tensão homogênea ao longo de toda extensão do compósito devido à elevada área superficial, resultando em aumento da resistência sem uma grande redução na ductilidade (OLIVEIRA e BEATRICE, 2018).

A reticulação é um processo mais severo por inserir ligações covalentes no material, alterando significativamente sua estrutura e propriedades; neste caso o aumento de resistência é concomitante à

redução da ductilidade. De fato, as amostras com 1 % de CTR reticuladas a 140 °C por duas horas apresentaram em média um aumento de 83% de resistência à tração e uma redução de 39% na deformação, 2,5 % de CTR resultou em 120% de aumento na resistência e 61% de redução na deformação máxima em comparação com o PVA puro.

No caso dos compósitos reticulados, devemos levar em conta a reticulação na presença da nanocarga, especialmente no caso em que tanto a reticulação quanto a interação entre a matriz e a carga acontecem nos mesmos sítios moleculares do PVA, que são os grupos hidroxila. Como a esterificação ocorre entre um ácido carboxílico e um grupo álcool, é possível que a esterificação também ocorra na interface GO/PVA, substituindo as interações de hidrogênio por ligações covalentes, que performam a transferência de tensão de maneira muito mais eficiente. Podemos observar um comportamento desta natureza nos filmes com 2,5 % de CTR; apenas a reticulação causou um aumento inicial de 120% na resistência, e ao

Figura 7: Gráficos de tensão/deformação das amostras de PVA/CTR/GO.



Fonte: O autor.

adicionar 0,1 % de GO obtemos um aumento médio de 171% na resistência à tração, indicando que o reforço como GO ainda foi eficiente, mesmo com a reticulação. Isso pode ter ocorrido devido à formação de ligações covalentes entre a matriz e a carga ou pela concentração suficientemente baixa de CTR para que a competição estequiométrica pelos grupos hidroxila seja relevante.

Todos os compósitos com 2,5 % de CTR apresentaram por volta de 60% de redução na deformação, independente do teor de GO incorporado, o que pode ser uma evidência de que a reticulação começou a desempenhar um papel mais importante que o GO na redução da deformação máxima. Filmes com 5 % de CTR a apresentaram em média 153% de aumento na resistência mecânica; a adição de 0,1 % de GO não

Tabela 2: Valores de resistência à tração e deformação máxima para os filmes testados.

Filme	Resistência à tração (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Deformação máxima (%)	Desvio padrão (%)
PVA	11,3	1,4	333,0	80,8
GO 0,1%	16,5	0,6	389,9	40,9
GO 0,5%	17,3	1,6	300,7	60,7
GO 1%	21,3	1,1	338,8	34,9
CTR 1%	20,8	0,7	203,6	22,3
CTR1%/GO 0,1%	21,8	0,7	250,0	6,2
CTR1%/GO 0,5%	24,4	2,1	198,8	31,0
CTR2,5%	24,9	2,6	130,1	8,3
CTR2,5%/GO 0,1%	30,7	2,2	126,9	2,2
CTR2,5%/GO 0,5%	32,2	3,1	129,5	13,6
CTR5%	28,6	3,3	83,9	19,0
CTR5%/GO 0,1%	28,6	2,5	101,4	9,1
CTR5%/GO 0,5%	37,1	2,1	84,0	14,0

Fonte: O autor.

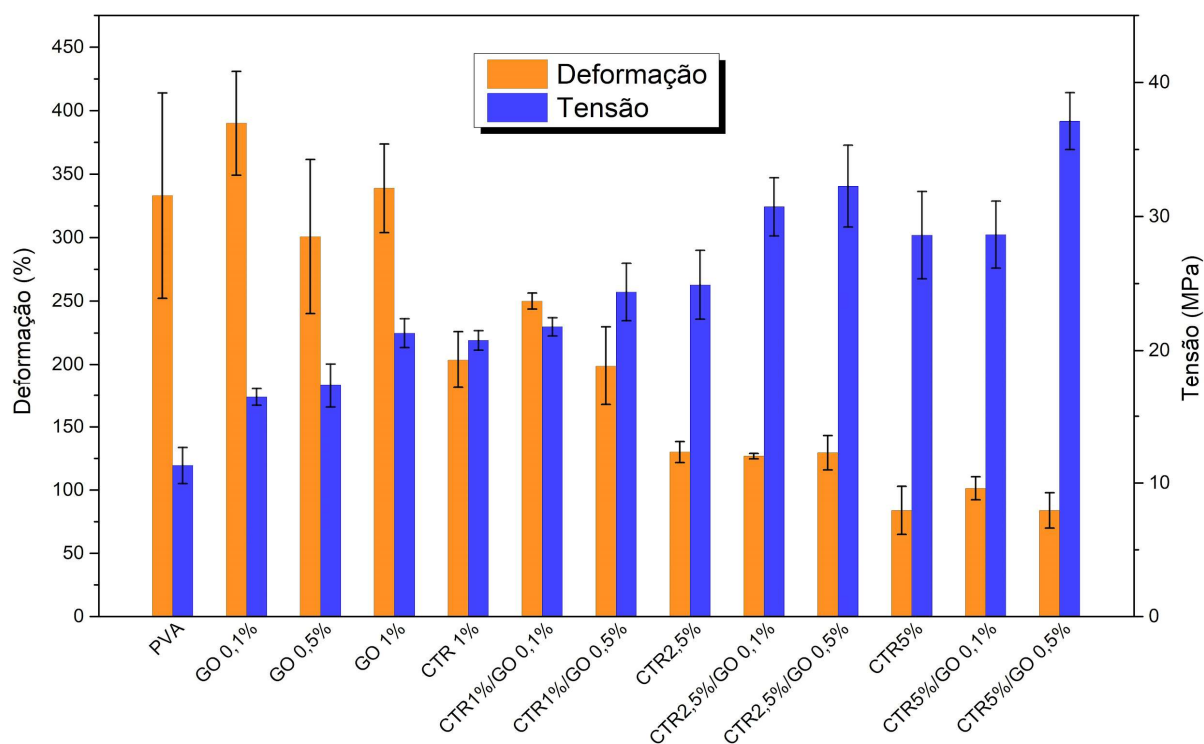
interferiu no resultado. Porém ao adicionar 0,5 % de GO foram observados 228% de aumento na resistência mecânica e redução de 61% da deformação máxima.

Como tanto as interações secundárias do GO como a reticulação causada pelo CTR se dão nos grupos funcionais do PVA é possível que, a partir de determinadas concentrações, um interfira no outro, resultando em um reforço deficiente. Este fato pode ser verificado nos compósitos com 5 % de CTR, cujos valores de resistência ficaram bastante próximos para amostra reticulada sem GO e com 0,1%. Os valores de resistência à tração e deformação máxima de cada tipo de filme estão reunidos na tabela 2.

É perceptível o aumento de resistência e fragilidade atrelado ao aumento do teor de CTR, bem como o aumento da resistência sem grande comprometimento à ductilidade atrelado ao aumento do teor de GO. Essas tendências tornam-se ainda mais claras na Figura 8, que sumariza os resultados de tensão vs. deformação, explicitando que o aumento de CTR e GO levam a aumentos de resistência, ao custo da ductilidade.

A Figura 9 ilustra a estrutura dos compósitos PVA/CTR/GO antes e após o tratamento térmico. Durante a preparação o CTR é homogeneamente disperso na estrutura do compósito devido ao seu pequeno tamanho relativo, ocupando inclusive a interface entre o polímero e o

Figura 8: Resultados comparativos de tensão e deformação.



Fonte: O autor.

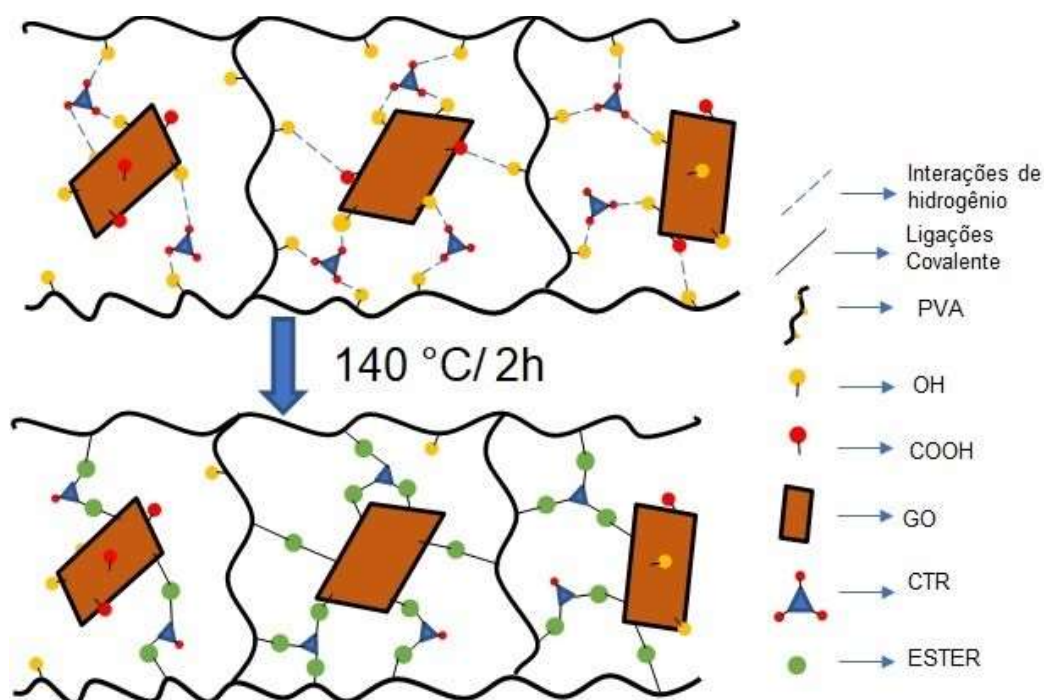
óxido de grafeno, com os quais se conecta por interações de hidrogênio. O tratamento térmico visa promover a esterificação entre os grupos hidroxilas do PVA e do GO e os grupos ácidos do CTR, criando uma rede de conexão formada por ligações químicas muito mais fortes, tornando a transferência de tensão mais eficiente e portanto reforçando o material como um todo. Isso explica porque o aumento de resistência para os compósitos PVA/CTR/GO é superior às amostras apenas com CTR ou GO. Adicionalmente, a presença do CTR ao longo de toda a extensão da matriz promove a reticulação do polímero, o que também aumenta a resistência mecânica, enquanto diminui a capacidade do material de

deformar-se devido a redução da mobilidade relativa das cadeias.

CONCLUSÃO

Compósitos de PVA, reforçados mecanicamente via *cross-link* com ácido cítrico e pela adição do óxido de grafeno, foram satisfatoriamente produzidos. As duas técnicas foram estudadas separadamente e diferentes combinações foram testadas. Por meio da combinação das duas cargas foi possível obter, nas amostras CTR5%/GO0.5% uma resistência média de 37,1 MPa e uma deformação de 83%, correspondendo a um aumento de 228% na resistência, atrelado a uma perda de 75% na ductilidade, em relação ao PVA puro. Foi observado que a reticulação e o

Figura 9: Esquema da estrutura dos compósitos antes e depois do tratamento térmico.



Fonte: O autor.

GO aumentaram a estabilidade térmica do material, promovendo um aumento de 56 °C na temperatura de degradação. A combinação das duas técnicas se mostrou eficaz devido aos altos valores de resistência mecânica e térmica obtidos e pode ser utilizada para o *design* de

embalagens mais resistentes e impermeáveis.

Futuras análises investigarão mais detalhadamente as mudanças estruturais causadas pela reticulação, como a formação de novas ligações, interações interfaciais, cristalinidade, transição vítrea, etc.

REFERÊNCIAS

- ABNAVI, Amin; FARAMARZI, Mojtaba Sadati; ABDOLLAHI, Ali; *et al.* SnO₂@a-Si core-shell nanowires on free-standing CNT paper as a thin and flexible Li-ion battery anode with high areal capacity. **Nanotechnology**, v. 28, n. 25, p. 255404, 2017.
- AEINEH, Naemeh; CASTRO-MÉNDEZ, Andrés-Felipe; RODRIGUEZ-CANTÓ, Pedro J.; *et al.* Optical Optimization of the TiO₂ Mesoporous Layer in Perovskite Solar Cells by the Addition of SiO₂ Nanoparticles. **ACS Omega**, v. 3, n. 8, p. 9798–9804, 2018.
- ANJUGAM VANDARKUZHALI, S. Anbu; PUGAZHENTHIRAN, N.; MANGALARAJA, R. V.; *et al.* Ultrasmall Plasmonic Nanoparticles Decorated Hierarchical Mesoporous TiO₂ as an Efficient Photocatalyst for Photocatalytic Degradation of Textile Dyes. **ACS Omega**, v. 3, n. 8, p. 9834–9845, 2018.
- BRANDENBURG, Ricardo Fischer *et al.* Influence of mixing methods on the properties of high-density polyethylene nanocomposites with different carbon nanoparticles. **Matéria (Rio J.)**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 4, e-11888, 2017.
- CANO, M.; KHAN, U.; SAINSBURY, T.; *et al.* Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains. **Carbon**, v. 52, p. 363–371, 2013.
- CHEN, Jie; LI, Yadong; ZHANG, Yin; *et al.* Preparation and characterization of graphene oxide reinforced PVA film with boric acid as crosslinker. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 22, 2015.
- CHIELLINI, Emo; CORTI, Andrea; D'ANTONE, Salvatore; *et al.* Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 6, p. 963–1014, 2003.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183, 2007.
- HERNÁNDEZ, J. J.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, M. C.; NOGALES, A.; *et al.* Influence of preparation procedure on the conductivity and transparency of SWCNT-polymer nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 11, p. 1867–1872, 2009.
- INTERNATIONAL STANDARTIZATION ORGANIZATION. **ISO 11358-1: Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - Part 1: General principles**. Genebra, Suíça, 2014.

- ISAYEV, A.I.; KUMAR, Rishi; LEWIS, Todd M. Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymer–nanocomposites containing carbon nanotubes. **Polymer**, v. 50, n. 1, p. 250–260, 2009.
- JOUAULT, Nicolas; ZHAO, Dan; KUMAR, Sanat K. Role of Casting Solvent on Nanoparticle Dispersion in Polymer Nanocomposites. **Macromolecules**, v. 47, n. 15, p. 5246–5255, 2014.
- KASHYAP, Swarnima; PRATIHAR, Swadesh K.; BEHERA, Shantanu K. Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 684, p. 254–260, 2016.
- KRUMOVA, M; LÓPEZ, D; BENAVENTE, R; *et al.* Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol). **Polymer**, v. 41, n. 26, p. 9265–9272, 2000.
- LU, Yun; YANG, Charles Q. Fabric Yellowing Caused by Citric Acid as a Crosslinking Agent for Cotton. **Textile Research Journal**, v. 69, n. 9, p. 685–690, 1999.
- MARON, G. K.; NOREMBERG, B. S.; ALANO, J. H.; *et al.* Carbon fiber/epoxy composites: effect of zinc sulphide coated carbon nanotube on thermal and mechanical properties. **Polymer Bulletin**, v. 75, n. 4, p. 1619–1633, 2018.
- MARTEL, B.; RUFFIN, D.; WELTROWSKI, M.; *et al.* Water-soluble polymers and gels from the polycondensation between cyclodextrins and poly(carboxylic acid)s: A study of the preparation parameters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 2, p. 433–442, 2005.
- MCMAHON *et al.* Bio-resorbable polymer stents: a review of material progress and prospects. **Progress in Polymer Science**, v. 83, p. 79–96, 2018.
- MUPPALANENI, Srinath; OMIDIAN, Hossein. Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. **Journal of Developing Drugs**, v. 2, n. 3, p. 1–5, 2013.
- NAMAZI, Hassan. Polymers in our daily life. **BioImpacts : BI**, v. 7, n. 2, p. 73–74, 2017.
- NOGUEIRA, Nathália Maria Barbosa. SÍNTESE DE NANOMATERIAIS DE GRAFENO PARA UTILIZAÇÃO EM NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS. Orientador: Marcos Gomes Ghislandi. 2019. 23 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, Pernambuco, Brasil, 2019.
- OLIVEIRA, Amanda Dantas de; BEATRICE, Cesar Augusto Gonçalves. Polymer Nanocomposites with Different Types of Nanofiller. **Nanocomposites - Recent Evolutions**, 2018. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/nanocomposites-recent-evolutions/polymer-nanocomposites-with-different-types-of-nanofiller>>. Acesso em: 3 dez. 2019.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, n. 15, p. 3187–3204, 2008.
- PHILIPP, W. H. Hsu. **Three methods for in situ cross-linking of polyvinyl alcohol films for application as ion-conducting membranes in potassium hydroxide electrolyte. [battery separators]**. [s.l.: s.n.], 1979. Disponível em: <<https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19790012957>>. Acesso em: 15 nov. 2018.

- POTTS, Jeffrey R.; DREYER, Daniel R.; BIELAWSKI, Christopher W.; *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.
- SALAVAGIONE, Horacio J.; GÓMEZ, Marián A.; MARTÍNEZ, Gerardo. Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol). **Macromolecules**, v. 42, n. 17, p. 6331–6334, 2009.
- SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010.
- SHI, Xu; UENO, Kosei; OSHIKIRI, Tomoya; *et al.* Enhanced water splitting under modal strong coupling conditions. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. 10, p. 953–958, 2018.
- SONKER, Amit Kumar; RATHORE, Kalpana; NAGARALE, Rajaram Krishna; *et al.* Crosslinking of Polyvinyl Alcohol (PVA) and Effect of Crosslinker Shape (Aliphatic and Aromatic) Thereof. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 5, p. 1782–1794, 2018.
- SOUTIF, Jean-Claude; BROSSE, Jean-Claude. Chemical modification of polymers I. Applications and synthetic strategies. **Reactive Polymers**, v. 12, n. 1, p. 3–29, 1990.
- SRIDHAR, Vadahanambi; OH, Il-Kwon. A coagulation technique for purification of graphene sheets with graphene–reinforced PVA hydrogel as byproduct. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 348, n. 2, p. 384–387, 2010.
- TABARY, Nicolas; BIRCK, Cécile; DEGOUTIN, Stéphanie; *et al.* **New crosslinked cast films based on poly(vinyl alcohol): Preparation and physico-chemical properties**. [s.l.: s.n.], 2014.
- THOMAS, Lynda V.; ARUN, U.; REMYA, S.; *et al.* A biodegradable and biocompatible PVA–citric acid polyester with potential applications as matrix for vascular tissue engineering. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 20, n. 1, p. 259, 2008.
- UNZUETA, Ugutz; SERAS-FRANZOSO, Joaquin; CÉSPEDES, María Virtudes; *et al.* Engineering tumor cell targeting in nanoscale amyloid materials. **Nanotechnology**, v. 28, n. 1, p. 015102, 2017.
- WALLACE, P. R. The Band Theory of Graphite. **Physical Review**, v. 71, n. 9, p. 622–634, 1947.
- WANG, Yong; ZHANG, Taiyang; KAN, Miao; *et al.* Bifunctional Stabilization of All-Inorganic α -CsPbI₃ Perovskite for 17% Efficiency Photovoltaics. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 39, p. 12345–12348, 2018.
- WU, Zhijun; WU, Jingjing; PENG, Tingting; *et al.* Preparation and Application of Starch/Polyvinyl Alcohol/Citric Acid Ternary Blend Antimicrobial Functional Food Packaging Films. **Polymers**, v. 9, n. 3, p. 102, 2017.
- ZHAO, Chen-Yang; CHENG, Rui; YANG, Zhe; *et al.* Nanotechnology for Cancer Therapy Based on Chemotherapy. **Molecules (Basel, Switzerland)**, v. 23, n. 4, 2018.