

## ESTUDO DAS CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICA DO NANOCOMPOSITO POLIESTIRENO/ÓXIDO DE GRAFENO DE ALTA ACIDEZ COM APLICABILIDADE EM FILMES FINOS

Reza Jamshidi Rodbari (Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais-PPGCMTR, Centro de Ciências Exatas e da Natureza-CCEN/UFPE.) E-mail: rodbari.ufpe@gmail.com

Rune Wendelbo (Oslo-Området, Norway Kjemikalier - CEO / General Manager at Abalonyx AS) E-mail: rw@abalonyx.no

Lourdes Cristina Lucena Agostinho Jamshidi (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-PPGEQ, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE.) E-mail: cristina.ufcg@gmail.com

Eduardo Padrón Hernández (Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais-PPGCMTR, Centro de Ciências Exatas e da Natureza-CCEN/UFPE.) E-mail: padron@df.ufpe.br

Luciano Nascimento (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química-PPGEQ, Centro de Tecnologia e Geociências-CTG/UFPE.) E-mail: luciano.ufpe@gmail.com

**Resumo:** Este trabalho mostra um estudo sobre nanocompósito formado pela adição de óxido grafeno reduzido com alta acidez e o poliestireno. O interesse e a investigação neste material são devidos à capacidade dessas nanopartículas modificarem de forma significativa as propriedades elétricas e mecânicas do polímero, mesmo em pequenos teores de adição. A existência de grupos funcionais no óxido de grafeno que contém oxigênio abundantes tais como; epóxi, hidroxila e carboxílico, pode ser bem disperso no polímero, devido à sua boa interação com cadeias polimérica. Nesta pesquisa utilizamos o método de dispersão por solução, para isso fez o uso do solvente de tetraidrofurano (THF), com fins, de obter uma reação com funcionalização de óxido de grafeno/poliestireno no tempo de 48 horas. As análises de caracterizações físico-química foram difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho, Análise Termogravimétrica (TG) e Calorímetro Diferencial por Varredura (DSC). Os resultados obtidos através do difratograma de DRX mostrou um forte alargamento no pico, indicando amorfização nas folhas simples do óxido de grafeno devido a distorções das ligações  $sp^3$  CO. A estrutura morfologia do nanocompósito com superfície com rugosidade, dobras e áspera, predominante do processo de oxidação dos grupos funcionais oxigenados. As respectivas técnicas utilizadas evidenciou a faixa de absorção, grau cristalinidade e a perda massa. Finalmente futuras aplicações atuais e possíveis do nanocompósito formado de poliestireno/óxido de grafeno com alta acidez mostra eficiência para o uso de filmes finos.

**Palavras chave:** Nanocompósito, Dispersão, Óxido de grafeno, Poliestireno, Filmes Finos.

## STUDY OF PHYSICAL CHEMISTRY CHARACTERIZATION OF NANOCOMPOSITE POLYSTYRENE/ GRAPHENE OXIDE HIGH ACIDITY CAN BE APPLIED IN THIN FILMS.

**Abstract:** This paper shows a study of Nanocomposite formed by adding reduced Graphene oxide with high acidity and polystyrene. The interest and research in the material is due to the ability of these nanoparticles significantly altering the electrical and mechanical properties of the polymer, even addition of small levels. The existence of functional groups on the Graphene oxide containing abundant oxygen such as; epoxy, hydroxyl and carboxylic acid, can be well dispersed in the polymer because of its good interaction with polymer chains. In this study we used the solution by dispersing method to that made the use of solvent Tetrahydrofuran (THF), for purposes of obtaining a reaction with Functionalization of Graphene Oxide / polystyrene in time of 48 hours. The analyses of physical-chemical characterizations were made diffraction X-ray (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Infrared Spectroscopy, Analysis Thermogravimetric (TG) and differential calorimeter by scanning (DSC). The results obtained by XRD diffraction pattern showed a strong expansion in the peak, indicating amorphization on single sheets of Graphene Oxide due to distortions of links  $sp^3$  CO. The

morphology of the Nanocomposite structure was with surface roughness, folds and rough predominant oxidation process of oxygenated functional groups. Their techniques showed the range of absorption, crystallinity degree and the mass loss. Finally, current and future possible applications of formed polystyrene Nanocomposite/Graphene Oxide show high acidity efficiency in the use of thin films.

**Keywords:** Nanocomposite, Dispersion, Graphene Oxide, Polystyrene, Thin Films.

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse e de busca por novos materiais ou produtos finais que seja eficiente e de baixo custo de produção, esteja adequado a inovação tecnologia e ecologicamente verde. Consequentemente, esta é a intenção dos pesquisadores aprofundar os conhecimentos nesta investigação de material que possa suprir a necessidade do mercado mundial e a sustentabilidade social. Dentre esta vasta gama e universalidade tecnológica, tem chamado atenção da comunidade científica o grafeno.

O grafeno é um material que está motivando muitas pesquisas, devido a sua versatilidade de combinação com outros materiais e ressaltando as boas propriedades mecânicas, eletrônicas, óticas e físicas e químicas. Tendo em vista, a potencialidade as aplicações no campo industrial tais como; sensores, nanocompósitos em matriz polimérica, baterias, supercapacitores, armazenamento de hidrogênio e suporte em catalisadores heterogêneo.

Todavia, é de conhecimento de senso comum, o grafeno é um átomo com espessura de folha plana hexagonal e hibridização de carbono do tipo  $sp^2$ . Além disso, é um material possuidor de uma única camada, com átomos de carbono organizados em rede em uma estrutura bidimensional (2D); é considerado o elemento estrutural básico de alguns alótropos de carbono. [1].

A natureza em termos de originalidade e organização dos átomos mostram caminhos excepcional e significante, como no caso do grafeno, onde o cristal bidimensional torna-se intrinsecamente estável, deformando-se suavemente na terceira dimensão (3D).

De acordo com Meyer e colaboradores, em estudos evidenciam que essas Ondulações em 3D são observadas em uma escala lateral de 10nm, isso consiste de um ganho de energia elástica, provavelmente devido a interação entre os fônons com grande comprimento de onda, estabilizando as membranas atômicas finas através de sua deformação na terceira dimensão[2].

Mas, é conveniente dizer outra aplicação promissora são os filmes formado do óxido de grafeno. Nesta perspectiva incluímos um óxido condutor transparente, que pode ter flexibilidade, estabilidade química e custo viável.

Porém, na coesão dos materiais e a influência que poderá ocorrer entre uma interface de um material e outro; quando tratamos e relacionamos o material em estudo ou análise de tipo material/produto está sendo elaborado; isto é, há condições de especificamos o produto que temos. Ao referimos um semiconductor ou material com semelhante comportamento.

Neste caso, dá-se ênfase ao grafeno e suas propriedades elétricas resultante do fato de este ser um condutor elétrico sem banda proibida “zero band-gap conductor”, com duas bandas lineares que se encontram nos extremos da primeira zona de Brillouin. Entretanto, o grafeno é

um semicondutor de banda zero com mobilidade de portador extremamente elevada que absorve apenas 2,3% da luz visível[3].

Os nanocompósitos poliméricos tem despertando a investigação dos pesquisadores em alguns setores tecnológico; principalmente, com utilização de nanopartículas do óxido de grafeno. As boas propriedades de ter um nanocomposito estão ligadas à dispersão adequada das partículas que formam a fase dispersa.

Com vista, na funcionalização do óxido de grafeno com polímero decorre essencialmente da ligação covalente e não covalente, e do numerosos grupos reativos do óxido de grafeno. Porém, quando deseja-se obter um nanocomposito com a combinação de polímero/óxido grafeno deve ter uma boa homogeneidade de dispersão entre os materiais. Mas, está integração é devido óxido de grafeno contém grupo de oxigênio abundantes, tais como; epoxi, hidroxila e carboxilo, pode ser bem disperso numa matriz de polimérica, decorrente à sua boa interação com cadeias de polímeros.

Contudo, em termos de funcionalidade do óxido de grafeno na junção de um polímero, deve-se obter dispersões com uma boa estabilidade nas nanoplacas, para isso, faz-se necessariosolventes hidrofobicos, que tenha atuação no controle da microestrutura dos nanocompositos. Logo, adsorção o de um polímero é sobre a superfície das nanoplacas do óxido de grafeno através de interação electrostática e força de Van der Waals, quando se considera a funcionalidade de não covalentes[4].

Considerando que, alguns fatores podem influenciar diretamente nas diversas propriedades finais do nanocompósito e na qualidade da interface do grafeno com a matriz polimérica. Além do mais, a funcionalidade covalente alcançada por meios de ligações covalentes e ligação de hidrogênio, que beneficia a superfície das folhas do óxido de grafeno e também elevar o grau de dispersão do polímero.

Este trabalho tem o propósito de mostra uma abordagem sobre um nanocomposito com dois tipos de materiais, óxido de grafeno/poliestereno obtido de forma dispersa e na utilização do solvente Tetraidrofurano (THF), proporcionando uma melhora significativa nas propriedades mecânicas e eletrônicas do material formado.

## **2. TEORIA**

### **2.1 Estudo da estrutura eletrônica da folha grafeno**

As folhas esfoliadas de óxido de grafeno conter grupos com funcionalidade hidrofílica a saber:  $-\text{OH}$ ;  $-\text{COOH}$ ;  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ;  $\text{C}=\text{O}$ , que as mantêm altamente desprezível as folhas em camadas. Propiciando propriedade mais atraente e interessante na utilização e aplicações dispositivos eletrônicos, compósitos poliméricos, conversão de energia limpa e sensores. Principalmente, na redução das folhas de oxido de grafeno para as folhas reduzidas de oxido de grafeno, considerando um tipo de derivado do grafeno[5].

Estudos revelados por estudiosos de grafeno, a folha que contém uma mono-camada de átomos de carbono forma uma rede cristalina hexagonal plana, constituindo um cristal bidimensional[6].

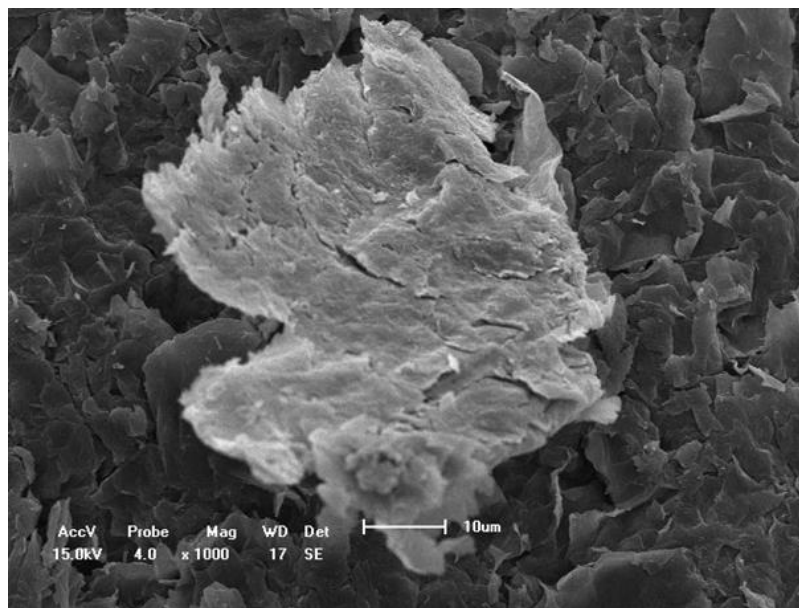
Mas, convém dizer este modelo de estrutura serve de base para outros, como é o caso de fulereno, sendo descrito como a dobra de uma folha de grafeno em uma estrutura zero-dimensional semelhante a uma bola de futebol.

Logo, tornou intenso estudos teóricos e interessante para comunidade científica fazer a síntese das folhas de grafeno por meio de técnica clivagem micromecânica; devido também amplouso industrial nos eletrodos transparentes para tela de cristal líquido e transistores[7].

As folhas de grafeno são semicondutores de “ gap” nulo com alta mobilidade e relativa facilidade de controlar os portadores de cargas mesmo em temperatura ambiente[8].

Naturalmente, a ocorrência das ondulações nas folhas de grafeno é proveniente de alguns defeitos locais em torno de um sítio na rede, de originalidade química, elétrica ou estrutural.

Em vista, rugosidade da superfície da folha e das ondulações é de pelo menos 0,6nm; e de conformidade da figura 1 abaixo de óxido de grafeno reduzido. Entretanto, os comprimentos das ligações de monóxido de carbono (Co) não excedem 0,3nm por 26 átomos de oxigênio existente na estrutura.



**Figura 1.** Representação das distorções e ondulações nas folhas de grafeno.

As ligações formadas na rede cristalina hexagonal de grafeno são fortes devido á hidridização  $sp^2$  que permite três ligações sigma. As forças de dispersão atuante é a de London e dipolo induzido-dipoloinduzido, que proporciona um espaço entre camadas disponível de ocupação pelos agentes ligantes[9].

A adsorção na superfície das folhas de grafeno ocorre por forças de Van der Walls, as quais são ligações fracas que favorecem o deslizamento de um plano sobre o outro mediante a aplicação de uma força externa.

Nos vetores que descreve as duas redes Bravais triangular para uma folha de grafeno, conforme pode-se ter na equação 1 abaixo.

Logo, temos os vetores de base:  $\vec{c}_1$  e  $\vec{c}_2$ , com a sub-rede A gera-se o vetor.

$$\vec{r}_i = n_i \vec{c}_1 + m_i \vec{c}_2 \quad \text{Equação (1).}$$

Consequentemente, a sub-rede B também é gerado pelo vetor.

$$\vec{r}_i = n_i \vec{c}_1 + m_i \vec{c}_2 + \vec{d} \quad \text{Equação (2).}$$

Onde,  $n_i$  e  $m_i \in \mathbb{Z}$ , a origem do sistema da célula unitária, onde cada sítio de uma rede interage com outros os três sítios vizinhos da outro sub-rede através dos vetores dos primeiros vizinhos:  $\vec{u}_j = 1, 2, 3$  e  $\vec{v}_j = 1, 2, 3$  pertencentes a sub-rede A e B[10].

## 2.2 Formação de nanocompósitos (Poliestireno/ óxido de grafeno)

A necessidade industrial e o avanço tecnológico impulsiona a demanda de materiais mais leves, resistentes e seja duravel, tenha flexibilidade com custo viavel. Assim surgiu os compósitos poliméricos com diferentes tipos de utilização e aplicação a saber; aeronáutica, aeroespacial, automobilística e materiais esportivos.

O poliestireno é um polímero bem conhecido comercialmente como os demais plástico, e também um dos mais consumidos mundial. Logo, é um dos termoplásticos de baixo custo na sua produção, possuído de boas propriedades elétricas e transparência. Mas, é um material rígido, limitando sua aplicação quando é requerida boa resistência ao impacto.

A formação de um material denominado de nanocompósitos poliméricos, faz necessário partículas, com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, encontram-se dispersas em uma matriz polimérica termofixa, termoplástica ou elastomérica[11]. Entretanto, a interação entre as cadeias poliméricas e as nanopartículas confere aos nanocompósitos propriedades superiores àquelas apresentadas pelos polímeros convencionais.

Segundo Tanaka et al, mostrou em sua investigação científica que a interface entre o polímero e a nanopartícula formar até três camadas tais como; A primeira camada existe basicamente entre o contato entre o polímero e a nanopartícula (óxido de grafeno). A segunda e a terceira camada podem ou não existir, e dependerão da interação existente entre as fases do nanocompósito[12].

Os fatores que influenciar a interface da matriz polimérica com a fase dispersa é, a natureza química dos materiais constituintes, a forma apresentada pelas nanopartículas, o tamanho, a concentração, a orientação e o grau de dispersão ocorrido ao longo do polímero.



A estrutura dos filmes a partir da matriz polimerica mais oxido de grafeno, observa uma barreira na formação nas camadas. Esta barreira existente dentro filme, pode ter ocorrência na taxa de permeação das moléculas da água e oxigênio. Ocasionalmente defeitos ou fissuras na camada isto é produzido durante o processamento de elaboração do compósito impossibilitando aplicabilidade industrial.

Segundo H.c. seus colaboradores mostraram que a estabilidade térmica dos nanocompósitos formados na composição de oxido de grafeno/polimero; os filmes finos exibiram uma natureza semi-condutor e também ambipolar para efeito de campo[13].

O fluxo de permeação no material investigado dependente da concentração gradiente de difusão das moléculas. O gradiente de concentração é determinado pela solubilidade das moléculas de difusão no interior polimero e a dimensão lateral de barreira da película [14].

Convém salientar, a presença do óxido grafeno terá evidencia nos sítios de nucleação, alterando a morfologia de cristalização do polímero. A formação de cristalitos menores, tende a aumentar o módulo de elasticidade, porém características de resistência a impacto e fluência do material também são alterados e decorretemente afeta a morfologia dos nanocompósitos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A formação e elaboração do nanocompósito (poliestireno/óxido de grafeno), consistiu do polimero de poliestireno fornecido pelo laboratorio LMPC-DEQ-UFPE, e do óxido de grafeno adquirido pela empresa Abalonyx AS-Nuruega-OSLO, é um óxido de grafeno cuja está abaixo de 0,02%. O solvente utilizado fui o tetraidrofurano (THF), para haja uma boa dispersão entre o polistereno e óxido de grafeno. Os materiais foram pesados em uma balança com precisão de tres digitos de formar proporcional. A produção do filme de poliestireno, constou de uma massa 5g em 100mL de tetraidrofurano (THF), em temperatura ambiente; depois fez uso da agitação magnética com o tempo de 3 horas para facilitar a dissolução do polímero. Deixou o filme polimérico no dessecador por 2 dias, antes de haver junção dos dois materiais. Houve a dissolução da nanopartícula com o mesmo solvente o tetraidrofurano (THF), e depois fez a junção do polistereno com óxido de grafeno numa agitação de 15 minutos. A solução contendo as duas substancias juntas ficou numa estufa numa temperatura de 70°C por 48 horas; assim finaliza-se o nanocompósito.

As caracterizações físico-químicas para as amostras obtidas do nanocomposito, foram realizadas em dois locais diferentes a saber; no CETENE (Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste) no estado de Pernambuco, fez a análise de difração de raios - X (DRX), para acompanhar as fases formadas do nanocomposito. Usou usando um difratômetro de raios X modelo SHIMADZU XRD - 6000, com radiação de Cu - K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), com tensão de 40 kV, Os ensaios foram realizados à temperatura de 298K e corrente de 30 mA, foram adquiridos nos intervalos angulares  $0^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ , com passo  $\Delta(2\theta) = 0,02^\circ$  e  $\Delta t/\text{passo}(2\theta) = 4 \text{ s}$  representando um tempo total de aquisição de 14 h 34 min.17s.

Para analisar a morfologia do compósito tendo sido utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (MeV)-QUANTA 200 FEI/EDAX, este aparelho ficar localizado no Departamento de Química Fundamental-DQF/CCEN/UFPE. As amostras foram previamente recobertas por um filme de ouro, seguindo metodologia tradicional da técnica, através de um processo de pulverização catódica (Sputtering), com um metalizador de marca CARON

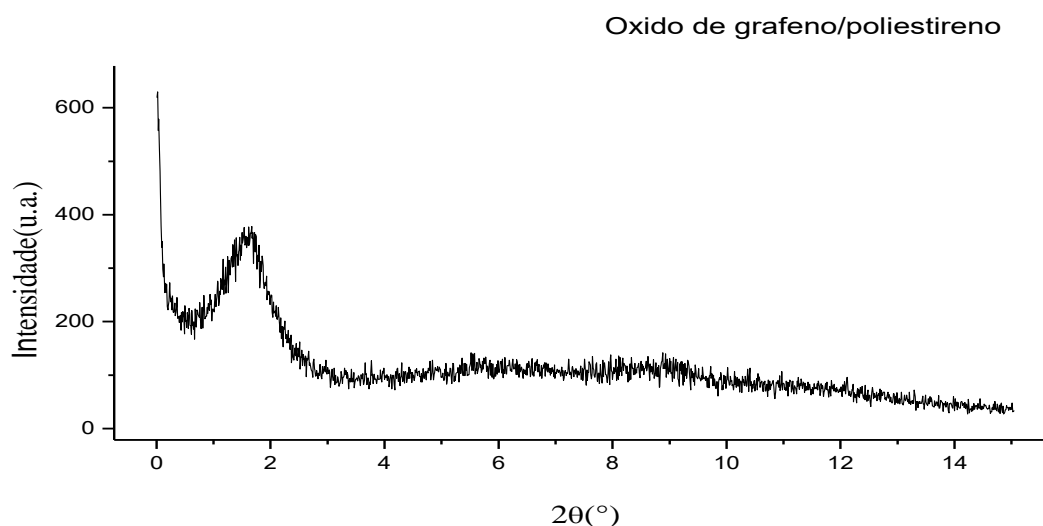
MODEL 2050-4, com uma espessura de camada de ouro fina de 20 nm e uma corrente de 5 a 6 Àmpères durante um tempo de 2 minutos para melhorar a condutividade elétrica na superfície, uma boa homogeneidade dos íons no material do alvo pode provocar colisões entre os átomos do material com o feixe de elétrons, conduzindo uma boa visualização na amostra observada no MEV. Em seguida, as amostras foram adicionadas nos pequenos recipientes de metal e levadas para o equipamento, e depois ser analisada no (MEV).

As análises termogravimétricas (TGA) foram feitas em um equipamento de TGA PerKin Elmer STA 6000 TE. As amostras dos nanocompósitos foram devidamente pesadas e submetidas a um aquecimento a temperatura ambiente (aproximadamente 27° C) até 750° C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera inerte com fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. Logo, para a análise de Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), os nanocompósitos em suas devidas proporções também foram analisadas por um espectrofotômetro Perkin-Elmer Spectrum 400 IFR. A varredura alcançada foi na região espectral de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, fazendo uso de resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. A realização dessas caracterizações ocorreu no Departamento de Química Fundamental-DQF/CCEN/UFPE.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Difratoograma de Raios-X

O propósito de avaliação para a identificação dos picos e cristalização do nanocomposto, realizou análise de Difração de Raios X (DRX). A Figura 2 apresenta o difratograma obtido pelo método de dispersas da matriz polimerica (poliestireno com óxido grafeno). O pico com maior intensidade está relacionado ao óxido de grafeno reduzido.



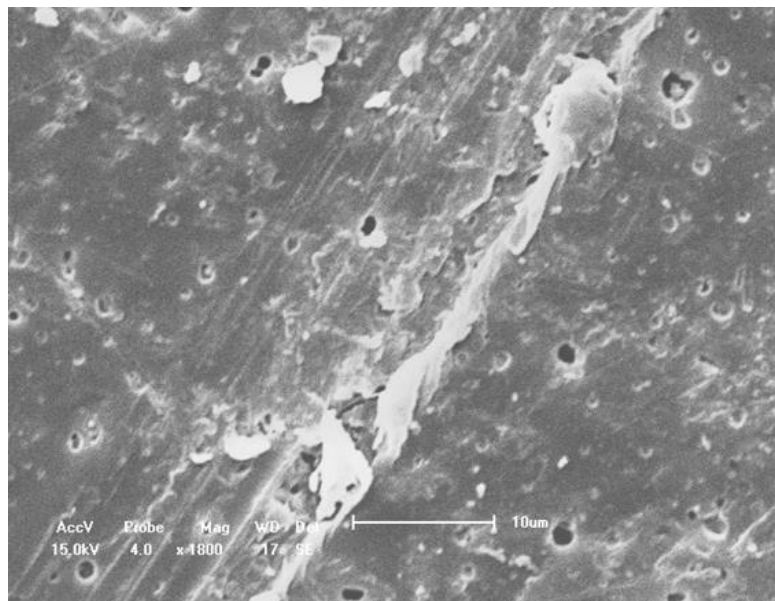
**Figura 2.** Difratoograma de Raios-X (DRX) da amostra do nanocomposito após 48 horas.

Os resultados obtidos a partir da análise de DRX para amostra do filme formado, apresenta uma banda larga no ângulo de difracção de baixo ( $2\theta = 1.97^\circ$ ), correspondendo à existência de grupos ricos em oxigênio em ambos os lados das folhas e a molécula de água inserido entre as folhas.

Os picos semelhantes existentes no difratograma sugere que as cadeias poliméricas se intercalaram entre as nanolâminas do grafeno, mantendo o arranjo das folhas de grafeno. Observa que, após a funcionalização com oxido de grafeno no polimero, este baixo deslocamento pode ser explicado na ocorrência do alargamento espaçamento d é atribuido a cadeia do poliestireno entre a interligação com as folhas de grafeno. De fato, o poliestireno está ligado covalentemente na superfície do óxido de grafeno; entretanto, para amostra de filme que se formou em 48 horas, pode-se atribuir a banda de difracção a orientação das folhas de grafeno as ligações cruzadas que formar uma rede.

#### 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de analisar morfologia da superfície de fratura do nanocompósito investigado (poliesterino/óxido de grafeno reduzido), as figuras 3 e 4 mostram respectivamente mostram os resultados obtidos no Microscopia Eletrônica de Varredura, após a mistura dois materiais por dispensão.

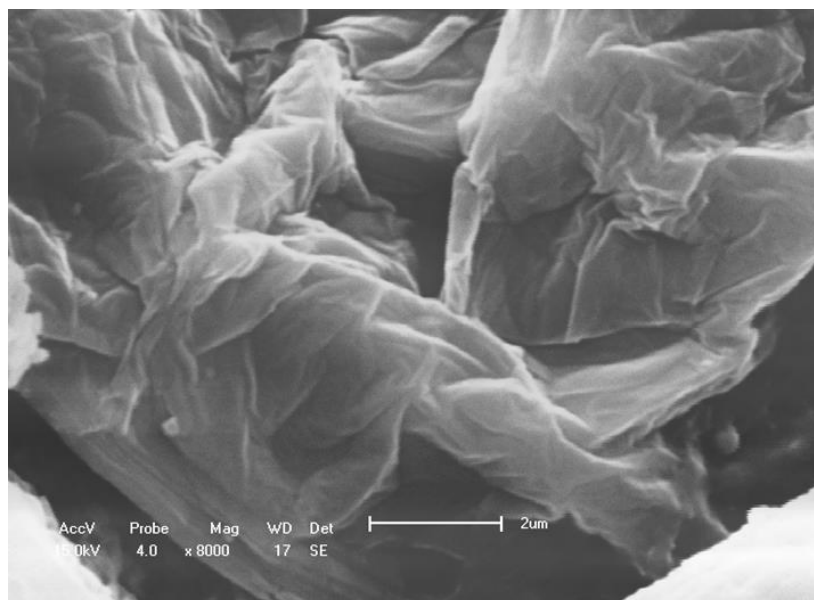


**Figura 3.** A imagem do MEVexibi a fratura da superfície de filme do óxido de grafeno/poliestireno.

Nesta imagem da figura 3 do MEV temos uma superfície em algumas áreas exibi morfologia irregular de varias formas de fibras e buracos com uniformidade ao longo da fibras,está estruturas são semelhantes a haste.Mas, há 2% em peso de inclusões do óxido de grafeno mais o polimero,as fibras apresentadas na morfologia está ligada a fratura; indicando uma alta interacção física entre as fibras existente e o poliestireno no nanocompósitos.No



geralmente, o grafeno tem grupos funcionais de ácido carboxílico proporciona uma força intermoleculares denominando-se efeito de ponte. Proporcionando uma ligação coesiva no sistema que fornece uma transferência de carga mais eficiente para a matriz polimérica. Depois da ocorrência da funcionalização observa-se que haverá alterações morfológicas, distinguindo a cristalização do poliestireno e do óxido de grafeno reduzido, sendo isso atribuindo boa combinação dos componentes de nanocompósito[15].



**Figura 4.** Imagem da superfície de um filme de nanocompósito mostrando a rugosidade e dobras.

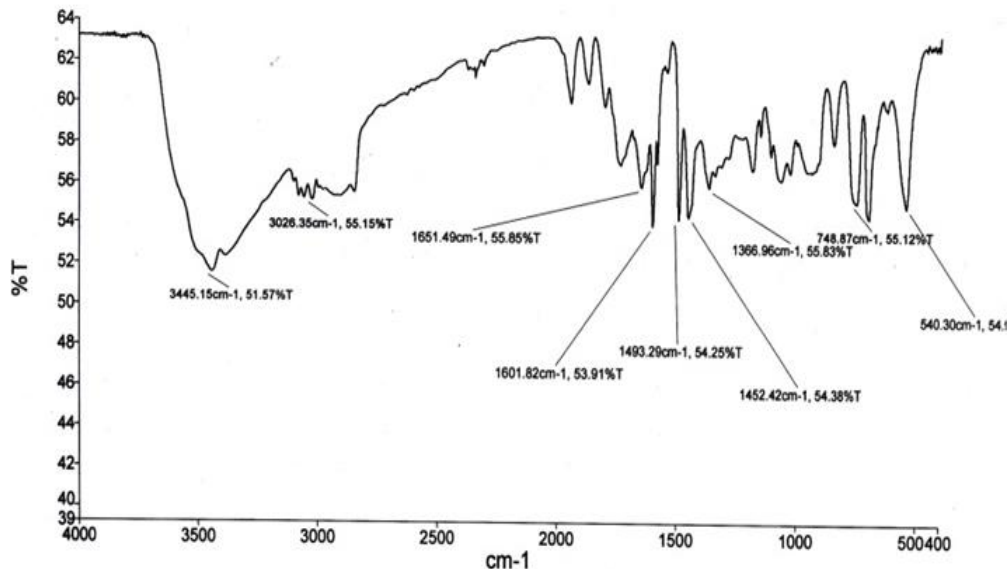
Esta imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) na figura 4, verificamos uma estrutura morfológica formada por várias camadas espessas, dispostas em padrões regulares de empilhamento bem característicos. Mostrando que a oxidação do grafeno provocou alterações na sua morfologia, ou seja, apresenta uma aparência enrugada com vários dobramentos. Este aspecto enrugado pode ser explicado pelo processo de oxidação promover a admissão de grupos hidroxila e epóxi, conhecidos como grupos funcionais, que por sua vez, alteram a hibridação dos carbonos de  $sp^2$  (estrutura planar) para  $sp^3$  (estrutura tetraédrica) [16].

Mas, a estrutura em camadas formadas é decorrente ao grau de oxidação que ocorre no material, pois quanto maior o grau de oxidação, mais espaçadas estarão as camadas funcionalizadas. Salientando que, a redução química do óxido de grafeno causa a eliminação parcial dos grupos funcionais que ainda estão presentes.

Contudo, isto não restaura completamente a estrutura do grafeno no material, ou seja, a redução química do OG não recupera os defeitos cristalinos causados pela oxidação. Verificamos nesta morfologia a presença de camadas bem dispersas, indicando que, após a redução química o material não organizou a sua estrutura cristalina. Consequentemente, um aumento na área superficial das nanopartículas presente no nanocompósito, permitindo a modificação da estrutura da matriz polimérica e isto poderá resultar no aumento do módulo de elasticidade e da dureza da amostra, possivelmente alteração no grau de cristalinidade, pois nanopartículas menores podem agir como sítios de nucleação.

#### 4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) está apresentada na Figura 5. Os espectros de FTIR foram obtidos na faixa de absorção de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , porém a faixa de estudo ficou entre entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , conforme está apresentada na figura 5 abaixo:



**Figura 5.** Representação Espectroscopia de FTIR na região de absorção de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Nanocompósito (óxido de grafeno/poliestireno).

A banda na faixa de 3445.15  $\text{cm}^{-1}$  apresentou uma banda relativamente larga que provavelmente seja referente à deformação axial da ligação O-H. A outra banda na faixa de 3026.35  $\text{cm}^{-1}$  do C-H demonstrar que o processo de formação do nanocompósito entre o polímero e óxido de grafeno reduzido foi bem-sucedido na superfície.

Porém, as bandas características e semelhante tem a predominância do óxido de grafeno. De acordo com Montes-Morán et al, os átomos de oxigênio tendem a combinar-se com átomos de carbono formando assim uma gama de funcionalidade, dentre as quais se pode citar: as cetonas, os ésteres, os ácidos carboxílicos, e outros[17].

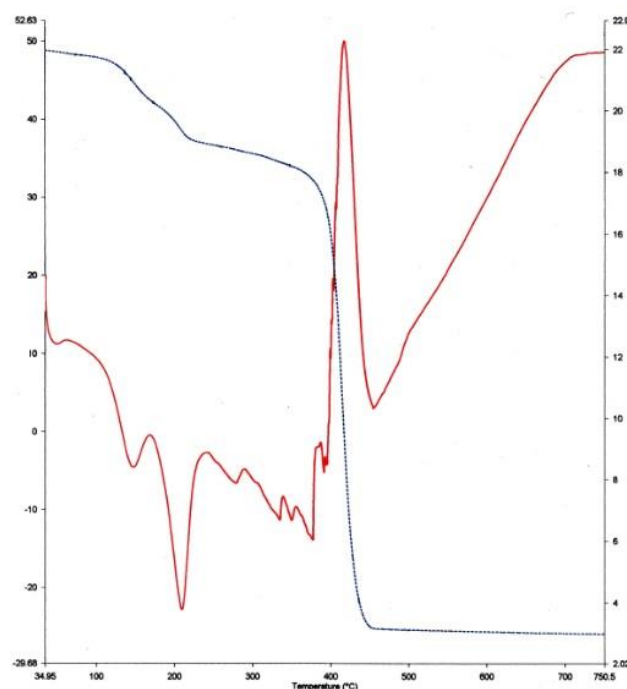
As três bandas fracas foram observadas na região entre 1452,1366 e 1651  $\text{cm}^{-1}$  devido a vibrações flexão e a deformação axial das ligações C=C, é devido o baixo teor de óxido de grafeno com respeito à matriz do polímero.

Os dois picos com alongamento mais intenso têm a sua vibração atribuída C=O apareci no FTIR de OG/PS encontra-se na faixa de 1601 e 1493  $\text{cm}^{-1}$ , são decorrentes a formação dos grupos hidroxila e carboxila, resultante da reação química.

A banda localizada em  $748\text{ cm}^{-1}$ , está referente à deformação axial de C-O de alcoóis primários. E a outra banda e  $540\text{ cm}^{-1}$  é devido à deformação angular de C-H, com H fora do plano.

#### 4.4 Análise térmica de TG e DSC

A Figura 6 está mostrando duas curvas que se refere TG de cor azul, e a outra curva de vermelho o DSC. Mais, temos uma curva representando a perda de massa obtida através da análise de termogravimetria ocorrendo três eventos de massa em determinadas temperaturas. Para a curva de DSC observou a temperatura de fusão, temperatura de cristalização e o grau de cristalização do nanocompósito obtido (poliestireno/óxido de grafeno). A influência do método de dispersão e a presença da nanopartícula nesta propriedade.



**Figura 6.** Ilustra a perda de massa por TG, e o comportamento térmico durante o aquecimento sendo estudado pelo Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC).

A primeira perda de massa observa-se com a porcentagem 3,3% na temperatura de  $100^{\circ}\text{C}$  para o óxido de grafeno, esta perda pode ser atribuída à remoção de água fisicamente adsorvida água na superfície do óxido de grafeno. O segundo evento de perda de massa ocorre em  $200^{\circ}$ , com 19,4%, considerando a estabilidade térmica do nanocomposito óxido de grafeno/poliestireno. A homogeneidade da matriz polimérica na dispersão, está impedindo a saída de pequenas moléculas gasosas durante a degradação térmica[18]. A terceira perda de massa é acerca de 15,4% numa temperatura  $417^{\circ}\text{C}$ , atribuímos á remoção do oxigênio mais estável da funcionalidade.

A temperatura de cristalização ( $T_c$ ) do nanocomposito com óxido de grafeno reduzido/poliestireno; significar houve uma boa dispersão entre as folhas de grafeno e polímero. Indicando que as nanopartículas tendem a atuar como agentes de nucleação. Fatores como polaridade das fases e energia livre interferem na interação entre nanopartícula

e matriz polimérica, havendo interferência no potencial de nucleação. De forma geral, existe tendência do aumento do grau de cristalinidade com a diminuição do tamanho das nanopartículas, desta forma, estados esfoliados ou dispersos tendem a apresentar os maiores resultados de cristalinidade[19]. A temperatura de fusão do nanocompósito não apresenta alteração em relação á matriz polimerica pura, de acordo com estudos realizados pela literatura científica.

## **5.CONCLUSÕES**

*As principais conclusões do estudo são as seguintes:*

- (1) Verificou neste estudo os defeitos topológicos podem ter declinações positivas ou negativas na folha de grafeno, tem efeito no comportamento dos elétrons, uma vez que este material apresenta ondulações intrínsecas a sua estrutura.
- (2) A solubilidade do óxido de grafeno em água e outros solventes permite-lhe uniformemente na deposição sobre substrato de largura que variam sob forma de películas ou redes; tornando potencialmente úteis para indústrias de eletrônicos.
- (3) A combinação do óxido de grafeno reduzido de alta acidez com o solvente Tetrahidrofurano (THF), exibiu boa dispersão e uma interfacial forte.
- (4) As estruturas de superfície do filme no nanocompósito com dobras e rugosidades em camadas formadas é decorrente ao grau de oxidação que ocorre no material, pois quanto maior o grau de oxidação, mais espaçadas estaram as camadas funcionalizadas.
- (5) Observou-se através da Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier, do nanocompósito formado por (óxido de grafeno reduzido/poliestireno), os dois picos com alongamento mais intenso têm a sua vibração atribuída C=O, encontra-se na faixa de 1601 e 1493cm<sup>-1</sup>, são decorrentes a formação dos grupos hidroxila e carboxila, é resultante da reação química.
- (6) Análise termogravimétrica possibilitou verificar a homogeneidade da matriz polimerica na dispersão, impediu a saída de pequenas moléculas gasosas durante a degradação térmica.

- (7) O estado de dispersão da nanopartícula, à efetividade da técnica de dispersão e eventuais dificuldades de adesão interfacial, é virtude da diferença de natureza química das fases constituintes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores têm agradecimento especial ao *Dr. Rune Wendelbo* diretor chefe da empresa *Abalonyx AS*, que o apoio e aquisição de todas as matérias-primas e ajudar ao desenvolvimento desse trabalho científico; e outros centros e departamento de pesquisa CETENE / Estratégico Centro de Tecnologia do Nordeste, Departamento de Química Fundamental / DQF / UFPE e de laboratório LMPC DEQ/UFPE.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. TZALENCHUK, S. LARA-AVILA, A. KALABOUKHOV, S. PAOLILLO, M. SYVAJARVI, R. YAKIMOVA, O. KAZAKOVA, T. JANSSEN, V. FAL'KO E S. KUBATKIN, Graphene: Setting New Standards, *Nature Nanotechnology*, **5**, 186-189 (2010).
- [2] J. C. MEYER, A. K. GEIM, M. I. KATSNELSON, K. S. NOVOSELOV E T.J. BOOTH, S. ROTH. The structure of suspended graphene sheets, *Nature*, **446**, 60-63 (2007).
- [3] BLAKE, P., HILL, E. W., CASTRO NETO, A. H., NOVOSELOV, K. S., JIANG, D., YANG, R., BOOTH, T. J., GEIM, A. K. (2007) Making graphene visible. *Applied Physics Letters*. **91**:1-3.
- [4] MA, P.C.; SIDDIQUI, N.; MAROM, G., KIM, J.K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing*, v. **41**, p. 1345-1367, 2010.
- [5] EDA, G., FANCHINI, G., & CHHOWALLA, M. (2008). Large-area ultrathin films of reduced in graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nano*, **3**(5), 270-274.
- [6] P. LAMBIN E J. FINK, Electronic states of carbon materials, *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, **1**, 142-151 (Elsevier Science, 2007).
- [7] BLAKE, P., BRIMICOMBE, P. D., NAIR, R. R., BOOTH, T. J., JIANG, D., SCHEDIN, F., PONOMARENKO, L. A., MOROZOV, S. V., GLEESON, H. F., HILL, E. W., GEIM, A. K., NOVOSELOV, K. S. (2008) *Graphene-Based Liquid Crystal Device*. *Nano Lett.* **8**:1704–1708.
- [8] Y. ZHANG, Y. TAN, H. L. STORMER E P. KIM. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, **438** 201-204 (2005).

- [9] PEI, Q. X.; ZHANG, Y. W.; SHENOY, V. B. A molecular dynamics study of the mechanical properties of hydrogen functionalized *graphene*. *Carbon*, v. 48, n. 3, p. 898-904, 2010.
- [10] BUENO, J.M (2011) *Propriedades Eletrônicas de Grafeno com Defeitos*. Tese (Doutorado no Departamento de Física) -João Pessoa-PB, Universidade Federal da Paraíba-UFPB,14p.
- [11] FISCHER, H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering*, v. 23, p. 763-772, 2003.
- [12] TANAKA, T.; KOZAKO, M.; FUSE, N.; OHKI, Y. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 12, p. 669-681, 2005.
- [13] HEO C, MOON H-G, YOON CS, CHANG J-H: ABS nanocomposite films based on functionalized-graphene sheets. *J App Polym Sci* 2012,124:4663–4670.
- [14] WHA-YONG LEE.; SEUNG-YEOL, YANG.; JIN-NAM, JEON.; YOUNG, JAE, CHO.; YONGWOO, KWON.; YONG-SEOG, KIM. Ultra-thin Graphene Oxide/Polymer Multi-Layer Encapsulation for Flexible OLED. Displays. *Dept. of Materials Science and Engineering*, Hongik Univ., Seoul, Korea. SID 2014 DIGESTS.
- [15] F.A, HE.; H-J, WU.; X-. L, YANG.; K-H, LAM.; L-W, H, CHAN. Novel exfoliated graphite nanoplates/syndiotactic polystyrene composites prepared by solution-blending, *Polym. Test.* 42 (2015) 45.
- [16] KUILA T, BOSE S, MISHRA AK, KHANRA P, KIM NH, LEE JH: Effect of functionalized graphene on *the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites*. *Polym Test* 2012, 31:31–38.
- [17] B, RAMEZANZADEH.; E, GHASEMI.; M, MAHDAVIAN.; E, CHANGIZI.; M, H, MOHAMADZADEH MOGHADAM. Characterization of covalently-grafted polyisocyanate chains ontographene oxide for polyurethane composites with improved mechanical properties. *Chemical Engineering Journal* 281 (2015) 869–883.
- [18] J,MA.; Q, MENG.; A, MICHELMORE.; N, KAWASHIMA.; Z, IZZUDDIN.; C, BENGTTSSON et al.;Covalently bonded interfaces for polymer/graphene composites, *J. Mater.Chem. A* 1 (13) (2013) 4255–4264.
- [19] SAHEBIAN, S.; ZEBARJAD, S.M.; KHAKI, J.V.; SAJJADI, S.A.The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 209, p. 1310-1317, 2009.