

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC

Dissertação de Mestrado

Paula Pereira Janusonis

Estudo da influência do óxido de grafeno multicamada (m-GO) na morfologia e nos comportamentos reológico e mecânico de copolímeros em bloco SEBS

Santo André – SP

2019

Curso de pós-graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Dissertação de Mestrado

Paula Pereira Janusonis

Estudo da influência do óxido de grafeno multicamada (m-GO) na morfologia e nos comportamentos reológico e mecânico de copolímeros em bloco SEBS

Trabalho apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre em Nanociências e Materiais Avançados, sob orientação do Professor Doutor Danilo Justino Carastan, e co-orientação do Professor Doutor Ricardo Jorge Espanhol Andrade.

Santo André – SP
2019

Janusonis, Paula

Estudo da influência do óxido de grafeno multicamada (m-GO) na morfologia e nos comportamentos reológico e mecânico de copolímeros em bloco SEBS / Paula Janusonis. — 2019.

87 fls.

Orientador: Danilo Carastan
Coorientador: Ricardo Andrade

Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2019.

1. Nanocompósito. 2. Copolímero em bloco. 3. Óxido de grafeno. 4. SEBS. I. Carastan, Danilo. II. Andrade, Ricardo.

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do(a) autor(a) e com a anuência do(a) orientador(a).

Santo André/SP

07 de Maio de 2019

Assinatura do(a) autor(a):



Assinatura do(a) orientador(a):





MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Fundação Universidade Federal do ABC
Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados
Avenida dos Estados, 5001 - Bairro Santa Terezinha - Santo André - SP
CEP 09210-580 - Fone: (11) 4995-0017
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Paula Pereira Janusonis, realizada em 8 de fevereiro de 2019:

Prof.(a) Dr.(a) **Danilo Justino Carastan** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Matilde Julienne Gisèle Champeau Ferreira** (Universidade Federal do ABC) –
Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Everaldo Carlos Venancio** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Anne Cristine Chinellato** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Suel Eric Vidotti** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Lígia Passos Maia** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Gerson Luiz Mantovani** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente



Universidade Federal do ABC

Agradecimentos

Ao professor Danilo pela orientação, ensinamentos, paciência, e por ter acreditado em mim.

Ao professor Ricardo pela co-orientação e parceria.

Ao Rogério e à Leice por todo auxílio, paciência e ensinamentos.

À professora Mathilde e ao professor Everaldo pelas correções, sugestões, paciência e conselhos importantes.

À Professora Raquel pela ajuda, cuidado e conselhos quando mais precisei.

Ao Anderson, Roger, Cynthia, Cesar, Yuri, Fernanda e Aline por toda ajuda e amizade.

À todos os colegas do grupo Rheopol e do MackGraphe pela colaboração, sugestões e apoio moral.

À Marília e ao Sr. Wilson pela boa vontade e auxílio na preparação de amostras e nos experimentos.

À UFABC, Mackgraphe e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela utilização dos equipamentos.

Ao CNPQ e à UFABC pelo suporte financeiro.

Ao Jean por todo apoio, ajuda e amizade nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais e a todos os meus amigos pelo suporte, apoio e conselhos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Sabendo-se que os copolímeros em bloco são utilizados industrialmente em grande escala e apresentam diversas aplicações possíveis, o estudo em questão consistiu na análise da morfologia e propriedades de nanocompósitos de poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno (SEBS) com ou sem anidrido maleico (MA) e óxido de grafeno multicamada (m-GO) (0.1, 0.3, 0.5% em massa) sintetizado por meio do método de Hummers modificado. Explorou-se a técnica de incorporação das partículas na matriz através de uma extrusora, o que possibilita a produção em larga escala. O m-GO produzido foi caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Já a morfologia dos nanocompósitos em formato de fita foi caracterizada por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e reologia (cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes - SAOS), e as propriedades mecânicas foram avaliadas pela análise dinâmico-mecânica (DMA). Os resultados demonstram que o óxido de grafite exerce uma pequena influência nas propriedades do copolímero em bloco, provavelmente devido à baixa quantidade utilizada.

Palavras-chave: Nanocompósito, Copolímero em bloco, SEBS, Óxido de grafeno.

Abstract

It is widely known that block copolymers are produced in large scale by companies, and enable many applications development. This study consists of an analysis of the morphology and properties of the polystyrene-b-poly(ethylene-co-butylene)-b-polystyrene (SEBS) and multilayer graphene oxide (m-GO) (0.1, 0.3 and 0.5 %wt) nanocomposites, with and without the presence of maleic anhydride (MA). The m-GO was synthesized by the modified Hummers method, and the incorporation was done through an extrusion equipment, which enables the large scale production. The particles characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), raman spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The morphology of the nanocomposites was studied by small angle X-ray scattering (SAXS) and rheology (Small-Amplitude Oscillatory Shear – SAOS). The mechanical properties were analyzed by dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed a small influence of the graphite oxide on the properties of the block copolymer, probably due to the low amount of nanoparticles incorporated to the nanocomposite.

Key words: Nanocomposite, Block copolymer, SEBS, Graphene oxide.

Lista de Figuras

<i>Figura 1: Emaranhados de cadeias poliméricas interconectadas por meio de ligações químicas (ligações cruzadas).....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2: Diferentes estruturas possíveis de copolímeros em bloco.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 3: Ilustração da formação de domínios morfológicos em copolímeros em bloco.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4: Esquema representativo da separação de fases de copolímeros em bloco, e a transição entre um sistema ordenado e desordenado com a variação da temperatura.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 5: Diagrama de fase de um copolímero dibloco.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 6: Representação esquemática das diferentes estruturas morfológicas de um copolímero em bloco, com a variação da fração fA.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7: Estrutura do copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS).....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 8: Esquema representativo da estrutura química do óxido de grafeno.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 9: Esquema representativo da estrutura de grafite e do óxido de grafite, obtido através do processo de oxidação.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 10: Espectro de XPS obtido para a grafite e o óxido de grafeno produzido através do método Hummers.</i>	<i>15</i>
<i>Figura 11: Variação da posição da banda G com relação ao número de camadas da amostra.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 12: Espectro Raman (a) da grafite e (b) do óxido de grafite.....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 13: Distribuição de tamanhos da dimensão lateral de partícula do óxido de grafeno (GO), obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 14: Representação da estrutura do compatibilizando anidrido maleico (MA).</i>	<i>19</i>
<i>Figura 15: Esquema representativo das três morfologias possíveis para partículas lamelares: (a) microcompósito com fases separadas, (b) nanocompósito com fases intercaladas e (c) nanocompósito esfoliado</i>	<i>20</i>
<i>Figura 16: Difratogramas de raios X obtidos para as partículas de GO, o polímero funcionalizado, ou compatibilizante MAH-g-SBS e o compósito SBS-g-GO.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 17: Espectro de Raman obtido para o GO e o SBS-g-GO (WANG, WANG, et al., 2015).</i>	<i>22</i>
<i>Figura 18: Curvas de TGA obtidas para o GO puro, o SBS-g-GO e o MAH-g-SBS.</i>	<i>23</i>
<i>Figura 19: Comportamento reológico de diversos tipos de copolímeros em bloco, com diferentes morfologias, em regime SAOS.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 20: Modelo esquemático do arranjo experimental utilizado na técnica de SAXS.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 21: Representação do processo de difração de raios X por planos atômicos.....</i>	<i>29</i>

<i>Figura 22: Representação da estrutura com simetria hexagonal, presente no SEBS, evidenciando os planos de espalhamento principais</i>	<i>31</i>
<i>Figura 23: Representação da estrutura com simetria hexagonal, presente no SEBS, evidenciando os planos de espalhamento principais.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 24: Difrátogramas obtidos através da técnica de SAXS para (a) SEBS-30, SEBS-30-MA e seus nanocompósitos com 5% em massa de argila e (b) SEBS-13, SEBS-13-MA e seus nanocompósitos.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 25: Padrões de espalhamento bidimensionais obtidos através da técnica de SAXS, nas direções x, y e z, para as amostras de (a) SEBS-30-MA e (b) SEBS-13</i>	<i>34</i>
<i>Figura 26: Comportamento característico de uma amostra com a aplicação de uma tensão oscilatória</i>	<i>37</i>
<i>Figura 27: Curvas características do ensaio de DMA (E', E'' e $\tan \delta$), obtidas para o copolímero em bloco SEBS-29.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 28: Representação esquemática do processo de síntese do óxido de grafeno multicamada (m-GO).</i>	<i>41</i>
<i>Figura 29: Esquema representativo do processamento dos copolímeros, e incorporação do óxido de grafeno (GO).</i>	<i>42</i>
<i>Figura 30: Esquema representativo das direções de realização dos ensaios de SAXS.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 31: Exemplo de integração de imagens de SAXS geradas para amostras com orientação preferencial, como as que foram utilizadas neste trabalho, sendo (a) de -20 a 20° e (b) de 70 a 110°.....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 32: a) Área de varredura azimutal e curva unidimensional gerada; b) Esquema da orientação dos cilindros de PS na estrutura do SEBS, para o exemplo mostrado.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 33: Espectros Raman (a) da grafite (matéria prima) e do óxido de grafite (produto intermediário) e (b) do m-GO sintetizado.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 34: Análise termogravimétrica da grafite e do óxido de grafite.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 35: Difração de raios X da grafite utilizada como matéria-prima, e do óxido de grafite sintetizado.</i>	<i>51</i>
<i>Figura 36: Imagem do m-GO sintetizado, obtida através da técnica de AFM, e histograma da dispersão de tamanhos das partículas.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 37: Espectro de XPS do GO, evidenciando os picos referentes ao carbono e ao oxigênio.</i>	<i>53</i>
<i>Figura 38: Imagens de microscopia óptica obtidas pra todos os nanocompósitos processados (aumento: 200x).....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 39: Imagens bidimensionais de SAXS nas direções x,y e z, para o polímero extrudado SEBS-30 e seus nanocompósitos.....</i>	<i>55</i>

<i>Figura 40: Imagens bidimensionais de SAXS nas direções x,y e z, para o polímero extrudado SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.</i>	<i>56</i>
<i>Figura 41: Curvas azimutais referentes ao sinal de SAXS obtido na direção z, para os copolímeros extrudados (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e os respectivos nanocompósitos com diferentes concentrações de GO (0.1, 0.3 e 0.5% em massa).</i>	<i>57</i>
<i>Figura 42: Curvas unidimensionais de SAXS obtidas na direção z nos intervalos (a) 70-110° e (b) -20-20° para os copolímeros extrudados (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e os respectivos nanocompósitos com diferentes concentrações de GO (0.1, 0.3 e 0.5% em massa).</i>	<i>59</i>
<i>Figura 43: Esquema representativo da disposição dos cilindros de PS no material</i>	<i>60</i>
<i>Figura 44: Variação dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com a alteração da frequência angular em ensaios de SAOS, para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 45: Variação dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com a alteração da frequência angular em ensaios de SAOS, para o copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 46: Curva do fator de perda ($\tan\delta$) x temperatura para o SEBS-30 e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 47: Curva do fator de perda ($\tan\delta$) x temperatura para o SEBS-30-MA e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.</i>	<i>66</i>
<i>Figura 48: Curvas do módulo de armazenamento (E') x temperatura para o SEBS-30 e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 49: Curvas do módulo de armazenamento (E') x temperatura para o SEBS-30-MA e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 50: Curvas de TGA obtidas para o copolímero e seus nanocompósitos.</i>	<i>68</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1: Principais características dos copolímeros em bloco utilizados.....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 2: Principais condições de processamento dos nanocompósitos.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 3: Posição dos picos de raios X (plano 002) e distância interplanar da grafite e do óxido de grafite.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 4: Posição dos picos de primeira ordem e parâmetros de ordem calculados para os copolímeros e seus nanocompósitos, a partir das curvas azimutais de SAXS.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 5: Parâmetros calculados para a estrutura cilíndrica das amostras, de acordo com a curva radial de SAXS.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 6: Temperaturas de transição vítrea (T_g) das fases PEB e PS das amostras e SEBS- 30 e seus nanocompósitos, obtidas através de ensaios de DMA nas direções transversal e longitudinal.</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 7: Temperaturas de transição vítrea (T_g) das fases PEB e PS das amostras e SEBS- 30-MA e seus nanocompósitos, obtidas através de ensaios de DMA nas direções transversal e longitudinal.</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 8: Temperaturas de início de degradação (T_i) e degradação máxima ($T_{máx}$) calculadas a partir da curva das curvas de TGA e DTG.....</i>	<i>69</i>

Lista de Abreviaturas

AFM – Microscopia de força atômica

DMA – Análise dinâmico-mecânica

DTG – Termogravimetria derivada

G' – Módulo de armazenamento

G'' - Módulo de perda

GO – Óxido de grafeno

MA – Anidrido maleico

m-GO- Óxido de grafeno multicamada

PEB - Poli(etileno-co-butileno)

PS - Poliestireno

SAOS - Reologia de cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes

SAXS – Espalhamento de raios X a baixo ângulo

SBS - poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno

SEBS - poliestireno-*b*-poli(etileno-co-butileno)-*b*-poliestireno

T_g – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

T_i – Temperatura de início de degradação

T_{max} – Temperatura máxima de degradação

TPEs – Elastômeros termoplásticos

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1 Copolímeros em Bloco	3
2.1.1 Poliestireno-b-poli(etileno-co-butileno)-b-poliestireno (SEBS)	10
1.1 Óxido de Grafeno.....	11
1.2 Anidrido Maleico (MA)	18
1.3 Nanocompósitos de Óxido de Grafeno.....	19
1.4 Comportamento reológico de copolímeros em bloco.....	24
1.5 Espalhamento de raios x em baixo ângulo (SAXS)	27
1.6 Comportamento mecânico de copolímeros em bloco	34
2. Objetivos.....	39
3. Metodologia	40
3.1 Síntese do óxido de grafeno (GO).....	40
3.2 Processamento dos nanocompósitos.....	41
3.3 Caracterização do m-GO	43
3.4 Caracterização Morfológica.....	43
3.4.2 Microscopia óptica	46
3.5 Propriedades Reológicas	46
3.5.1 Ensaios de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes (SAOS)	46
3.6 Propriedades Térmicas/mecânicas	47
3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	47
3.6.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	47
5. Resultados.....	48
5.1 Caracterização da Partícula	48
5.2 Caracterização dos nanocompósitos.....	53
5.2.1 Microscopia Óptica	53
5.2.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	54
5.2.3 Reologia de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes (SAOS).....	61
5.2.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	64
5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	68
6. Conclusões e Trabalhos Futuros	70
7. Bibliografia.....	71

1. Introdução

A ciência e a engenharia de materiais vêm desempenhando um papel de grande importância no desenvolvimento de novos materiais, destacando-se os nanocompósitos poliméricos, que começaram a ser explorados em 1993 quando pesquisadores da Toyota Motor Corporation observaram uma grande melhora nas propriedades mecânicas ao incorporar montmorilonita em matriz de Nylon-6 (USUKI, KOJIMA, *et al.*, 1993). Os nanocompósitos poliméricos são produzidos por meio da dispersão de carga na escala nano (com pelo menos uma dimensão da ordem de 1-100 nm) na matriz polimérica. Um dos pontos mais interessantes é que demonstram uma melhora das propriedades - mecânicas, térmicas, elétricas, de barreira, entre outras- com a adição de uma quantidade de carga bem menor que os compósitos poliméricos convencionais (BERA e MAJI, 2017), permitindo a fabricação de produtos com um menor peso associado, além de um processamento mais simples. Portanto, o advento dos nanocompósitos permite vislumbrar novas aplicações para materiais poliméricos (POTTS, DREYER, *et al.*, 2011).

A descoberta do grafeno em 2004, a partir do estudo de KS Novoselov *et al.* (NOVOSELOV, GEIM, *et al.*, 2004) representou uma grande revolução no campo da ciência de materiais. Este nanomaterial 2D consiste em uma monocamada de grafite, com carbonos arranjados de forma hexagonal e com hibridização sp^2 . Este tipo de arranjo faz dele um material extremamente resistente, e 100 vezes mais forte que o aço, com resistência à tração de 130 GPa. Além desta, existem outras características interessantes, como sua razão superfície/volume extremamente alta (aproximadamente 2630 m^2/g) e excelentes condutividades elétrica e térmica.

Porém, sua grande hidrofobicidade, aliada a sua alta energia de superfície, fazem do grafeno um material raramente compatível com polímeros orgânicos, e sua dispersão em uma matriz polimérica tornou-se um grande desafio para a ciência. Uma saída encontrada é a funcionalização, ou modificação química, e neste contexto são empregados os materiais derivados do grafeno, como o óxido de grafeno (GO). Este pode ser sintetizado a partir da grafite, e por conter grupos

funcionais oxigenados, possuindo uma compatibilidade com a maioria dos polímeros orgânicos. (BERA e MAJI, 2017).

Quando se fala na necessidade de combinar propriedades de diferentes materiais, podem-se citar também os copolímeros em bloco. Com o advento desse tipo de material polimérico, tornou-se possível combinar polímeros distintos, que inicialmente teriam baixa afinidade entre si, e obter materiais com sinergia de propriedades físicas. No caso de não haver miscibilidade entre os polímeros que compõem os blocos, não ocorre uma separação de fase macroscópica, já que as cadeias poliméricas são conectadas umas às outras, há uma organização em domínios em nanoescala, com periodicidades de 1-100 nm aproximadamente (HAMLEY, 1998). Os copolímeros em bloco são utilizados industrialmente em grande escala, podendo ser utilizados tanto na produção de elastômeros termoplásticos, como na fabricação de espumas, aditivos, solubilizantes, e agentes dispersantes, entre outras aplicações. Neste trabalho destacou-se o SEBS – poliestireno-*b*-poli(etileno-co-butileno)-*b*-poliestireno, conhecido por apresentar propriedades interessantes, como as eletroativas, que possibilitam aplicações inteligentes (HOUQLNG, JLANGUO, *et al.*, 1997) (OLABI e GRUNWALD, 2008), como na fabricação de sensores de tensão capacitivos e músculos artificiais (SHANKAR, GHOSH e SPONTAK, 2007) (SHANKAR, GOSH e SPONTAK, 2007) (KIM, PARK, *et al.*, 2011).

O presente trabalho envolveu a síntese do óxido de grafeno multicamadas (m-GO) e a obtenção de nanocompósitos de copolímeros em bloco do tipo SEBS [poliestireno-*b*-poli(etileno-co-butileno)-*b*-poliestireno] com três concentrações diferentes de m-GO (0.1, 0.3 e 0.5% em massa), escolhidas com base em trabalhos anteriores realizados pelo grupo, por meio de um método de incorporação no estado fundido, utilizando extrusão de dupla rosca (MUÑOZ, DE OLIVEIRA, *et al.*, 2018). Foi realizado um estudo de base para investigar possíveis alterações na morfologia e orientação dos domínios do copolímero, assim como eventuais influências do m-GO nas propriedades mecânicas e reológicas. Para isso, as amostras foram extrudadas no formato de fita, de modo a se obter estruturas anisotrópicas, as quais foram submetidas a caracterizações morfológicas (espalhamento de raios X de pequeno ângulo – SAXS), reológicas e mecânicas (análise dinâmico-mecânica – DMA).

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Copolímeros em Bloco

Dentre as várias classes existentes de materiais poliméricos, há o grupo dos polímeros elásticos ou borrachosos, denominados elastômeros. Esse tipo de polímero possui uma estrutura baseada em longas cadeias poliméricas com um alto grau de mobilidade e flexibilidade, unidas umas às outras, formando uma rede interconectada. Desta maneira, o material pode ser tracionado até 10 vezes o seu comprimento original, e retorna rapidamente às dimensões originais quando removida a tensão externa, sem apresentar tensões residuais (DROBNY, 2007).

Uma rede polimérica pode apresentar cadeias interconectadas tanto de modo químico como físico. A maioria dos materiais elastoméricos apresenta ligações intermoleculares químicas, como mostra o esquema da Figura 1, adquiridas após o processo de vulcanização. Desta forma, apresentam uma capacidade de processamento reduzida, e não são passíveis de reciclagem, já que em altas temperaturas as ligações químicas são deterioradas, impossibilitando o alcance das propriedades do material original após o resfriamento.

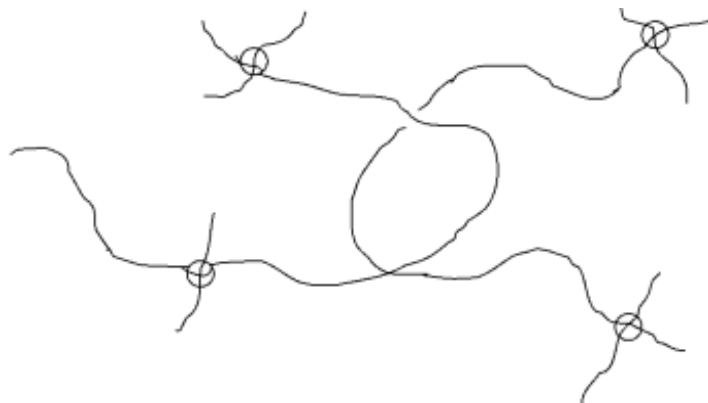


Figura 1: Emaranhados de cadeias poliméricas interconectadas por meio de ligações químicas (ligações cruzadas) (DROBNY, 2007).

Para contornar esse problema, há uma classe de elastômeros de grande interesse industrial, os elastômeros termoplásticos, ou TPEs. Estes apresentam segmentos de cadeia flexíveis, de comportamento borrachoso, covalentemente

ligados a segmentos de cadeias rígidos, os quais se agrupam em domínios que na temperatura ambiente apresentam grande rigidez e coesão. Possuem um comportamento elástico similar aos elastômeros convencionais, mas por serem formados por ligações cruzadas físicas, ou termorreversíveis, podem ser processados como termoplásticos, o que representa uma grande vantagem em termos industriais (DROBNY, 2007).

Uma enorme variedade de tipos de macromoléculas tem sido produzida e comercializada durante as últimas décadas. Comercialmente, os polímeros mais comumente utilizados são os homopolímeros, ou seja, aqueles constituídos somente por um tipo de monômero. Há dois tipos principais de polímeros híbridos, o primeiro são as blendas, nas quais os diferentes polímeros são unidos fisicamente. Já no segundo tipo, os copolímeros, estes são unidos quimicamente. Os copolímeros podem ser ainda subdivididos em: copolímeros aleatórios, alternados, enxertados e em bloco, entre outros. A vantagem dos polímeros híbridos é que, combinando as propriedades de diferentes tipos de polímeros, obtêm-se propriedades únicas (NOSHAY e MCGRATH, 1977).

Um tipo particular de copolímero que apresenta propriedades bastante distintas de seus constituintes separadamente são os copolímeros em bloco. Esses materiais podem ser definidos como macromoléculas compostas de segmentos de cadeias poliméricas quimicamente distintas, denominados blocos. Os copolímeros em bloco são utilizados industrialmente em grande escala, podendo ser utilizados na produção de TPEs, além de espumas, aditivos, solubilizantes, e agentes dispersantes, entre outras aplicações.

Existem diferentes arranjos possíveis, que podem ser controlados no processo de síntese, podendo variar entre copolímeros dibloco, tribloco, multibloco e bloco-estrela. A Figura 2 mostra um esquema representativo de algumas das diferentes arquiteturas possíveis. Basicamente os copolímeros dibloco apresentam cadeias poliméricas formadas por dois tipos de blocos, cada um composto de um tipo diferente de mero, e ligados um ao outro por uma ligação covalente. Nos copolímeros tribloco ABA, há um tipo de bloco diferente (B) em meio a dois blocos A, enquanto que nos copolímeros tribloco ABC há três tipos diferentes de blocos, formados por meros distintos (DAVIS e MATYJASZEWSKI, 2001). Os multiblocos aleatórios podem apresentar diversos números de blocos diferentes, e estes podem

ligar-se várias vezes (GINDY, PRUD'HOMME e PANAGIOTOPOULOS, 2008) (SLOT, ANGERMAN e BRINKE, 1998). Por fim, os copolímeros do tipo bloco-estrela apresentam ramos de blocos ligados por um ponto de fixação central (GRAVERT e JANDA, 1998) (ZHANG e RUCKENSTEIN, 1998).

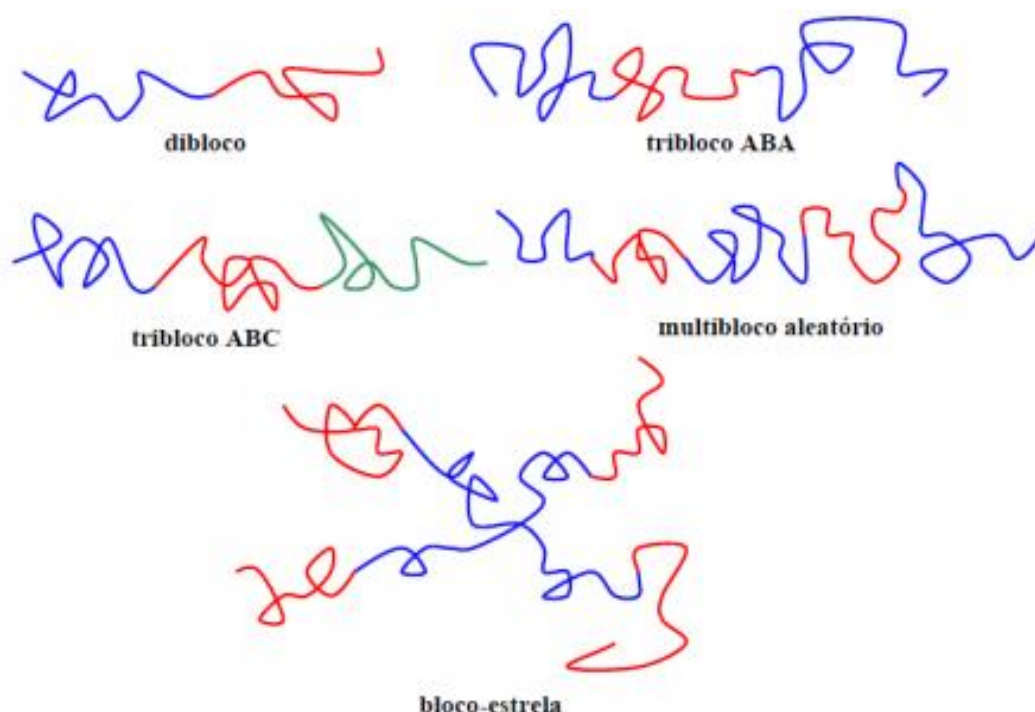


Figura 2: Diferentes estruturas possíveis de copolímeros em bloco (CARASTAN, 2007).

O tipo de estrutura de um copolímero em bloco exerce uma grande influência em determinadas propriedades, como o comportamento elástico, reológico, assim como a dureza. Enquanto isso, algumas propriedades independem da arquitetura polimérica, como as transições térmicas, estabilidade, resistência química e propriedades elétricas, que dependem fortemente da natureza química dos blocos constituintes (NOSHAY e MCGRATH, 1977).

Para a produção de elastômeros termoplásticos é necessário fabricar uma rede polimérica de duas fases, sendo composta por uma fração minoritária de um tipo de bloco que apresente uma temperatura de transição vítrea (T_g) ou temperatura de fusão (T_m) acima da temperatura ambiente, ou seja, rígido, e uma fração majoritária de um tipo de bloco flexível, ou seja, com a T_g abaixo da temperatura ambiente. Dessa maneira, os blocos rígidos juntam-se para formar domínios morfológicos, os quais atuam de maneira semelhante às ligações cruzadas, só que

físicas. Esses domínios são termicamente reversíveis, permitindo um processamento em temperaturas acima de sua T_g ou T_m . Porém, o comportamento citado é principalmente atingido por copolímeros em bloco dos tipos A-B-A ou -(A-B)-n, ou seja, triblocos ou multiblocos, já que é preciso possuir dois ou mais blocos rígidos em uma mesma macromolécula. No caso dos copolímeros dibloco, apesar de os domínios estarem presentes, dependendo da composição, as propriedades mecânicas são comprometidas pelo fato de somente uma das terminações do bloco flexível estar quimicamente conectada a blocos rígidos, como mostra a Figura 3 (NOSHAY e MCGRATH, 1977).

Quando se trata da formação de domínios e separação de fase em copolímeros em bloco, é importante considerar o parâmetro termodinâmico de interação χ_{AB} , responsável pela força motriz para a separação das fases. Esse parâmetro, advindo do chamado modelo de Flory-Huggins, descreve a energia envolvida na interação entre as diferentes unidades repetitivas (A e B), na formação da cadeia do copolímero, e é dado pela relação abaixo:

$$\chi_{AB} = \left(\frac{Z}{k_B T} \right) \left[\varepsilon_{AB} - \frac{(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{2} \right] \quad (1)$$

Sendo ε_{AB} a energia de interação entre os monômeros envolvidos, k_B a constante de Boltzmann, (A e B) e Z o número de monômeros vizinhos mais próximos à célula copolimérica (HADJICHRISTIDIS, PISPAS e FLOUDAS, 2002). Na maioria dos sistemas tem-se um parâmetro χ_{AB} positivo, que caracteriza uma repulsão entre os monômeros A e B. Já quando este é negativo, há um indicativo de atração entre os monômeros. Na maioria dos casos, χ_{AB} é inversamente proporcional à temperatura do sistema.

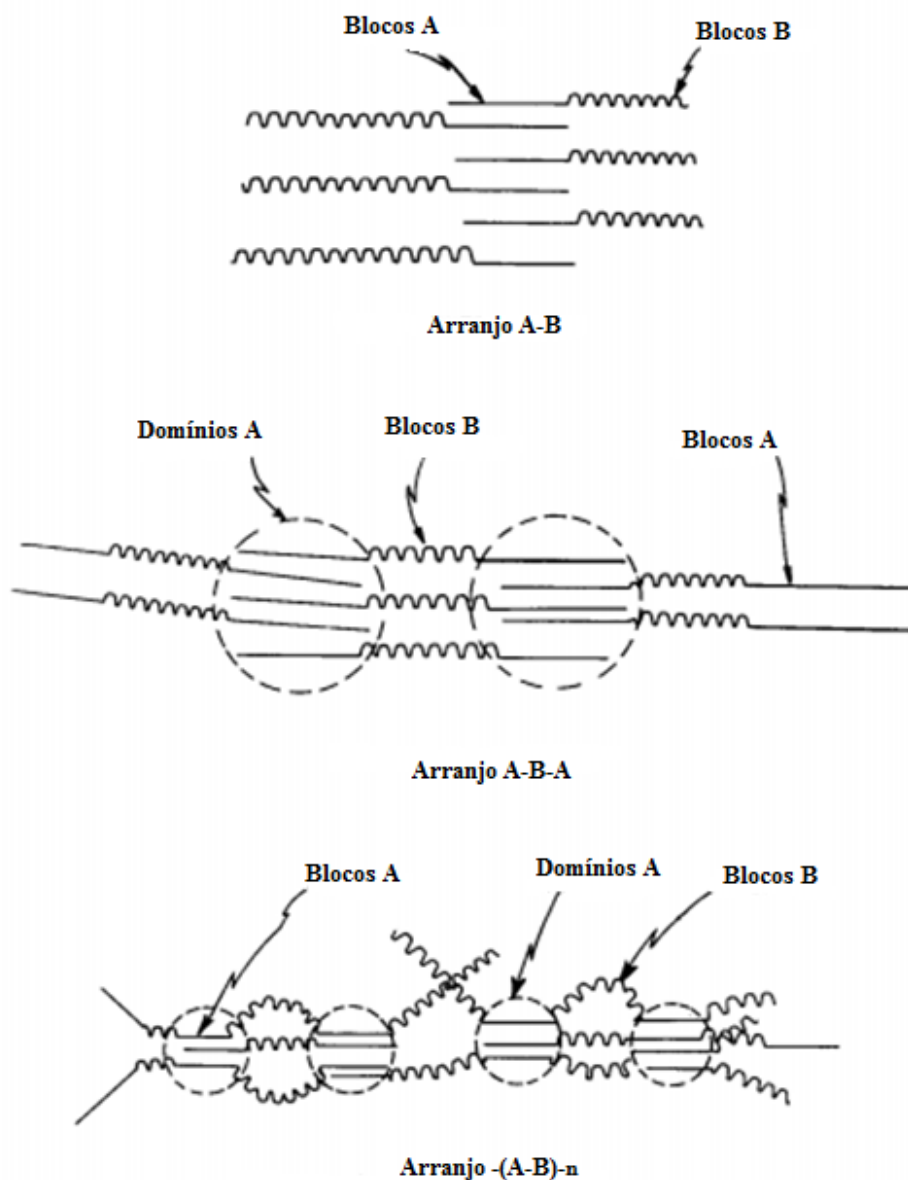


Figura 3: Ilustração da formação de domínios morfológicos em copolímeros em bloco (NOSHAY e MCGRATH, 1977).

O grau de polimerização (N) também é um parâmetro de suma importância quando se trata de copolímeros em bloco. Quando se tem um grau elevado, a perda de entropia translacional e configuracional culmina em uma redução do contato entre monômeros A-B, resultando em uma ordenação local. O produto $\chi_{AB}N$ representa o equilíbrio entálpico-entrópico na formação da estrutura copolimérica, permitindo analisar a estrutura formada, de modo que para $\chi N > 100$, há um forte limite de

segregação, enquanto que para $\chi N \sim 10$ há um fraco limite de segregação. Entre esses limites, há o limite intermediário de segregação.

Mais especificamente, quando se trata de $\chi N > 100$, há a separação de fase dos domínios, de modo a se obter estruturas periodicamente ordenadas, em ordem nanométrica. Já para um χN baixo, fatores entrópicos dominam o sistema, e pode ocorrer uma mistura das fases, culminando em uma estrutura desordenada. Como já foi comentado, o parâmetro de interação tem uma relação proporcional e inversa à temperatura do sistema, portanto há uma tendência à desordem com o aumento da mesma. A Figura 4 ilustra esse processo (HADJICHRISTIDIS, PISPAS e FLOUDAS, 2002).

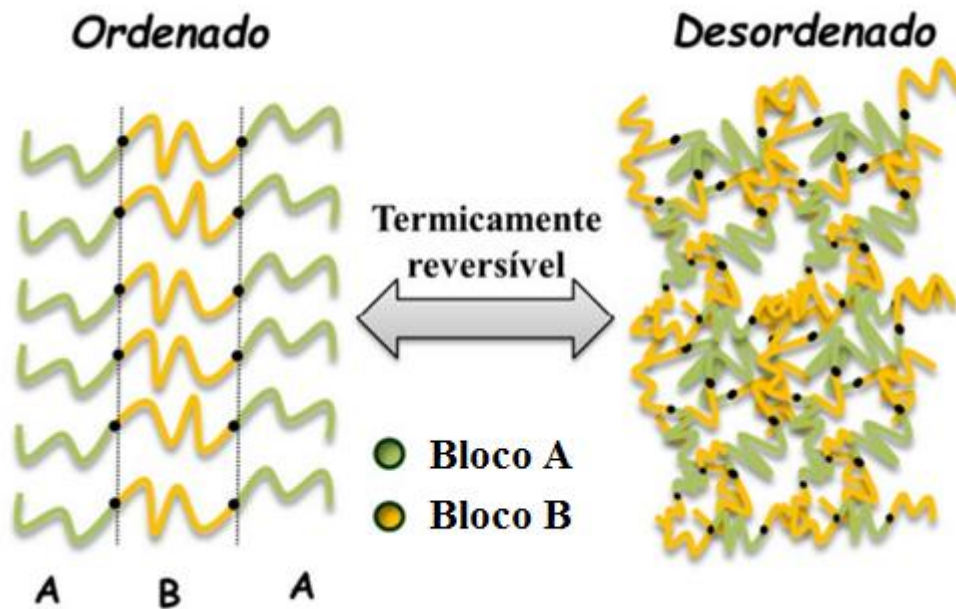


Figura 4: Esquema representativo da separação de fases de copolímeros em bloco, e a transição entre um sistema ordenado e desordenado com a variação da temperatura (HOBBS e REGISTER, 2005).

Os blocos constituintes dos copolímeros podem se organizar de modo a formar um arranjo estrutural, com diferentes morfologias possíveis (HELFAND, 1975). Com a variação da fração de volume (f) de cada fase do copolímero em bloco, há mudanças na estrutura morfológica resultante, o que também depende do produto $\chi_{AB}N$, como mostra o diagrama de fases da Figura 5.

É possível constatar que a espessura de um determinado domínio A é diretamente proporcional à fração f_A . O mesmo vale para B, de forma que quando se

tem $f_A = f_B$, ou seja, frações em volume iguais, há uma tendência de que a interface entre os domínios A e B seja plana, constituindo uma morfologia de domínios lamelar (Figura 6). Para o caso hipotético de $f_A < 0.5$, forma-se uma certa curvatura na interface do domínio A, de modo que é provável que a estrutura morfológica resultante seja cilíndrica, e estes podem arranjar-se de modo hexagonal. Quando $f_A < 0.3$, a curvatura dos domínios A tende a aumentar, resultando em uma morfologia esférica, de modo que a fase esférica arranja-se em uma estrutura CCC, ou cúbica de corpo centrado (AMURIN, 2014).

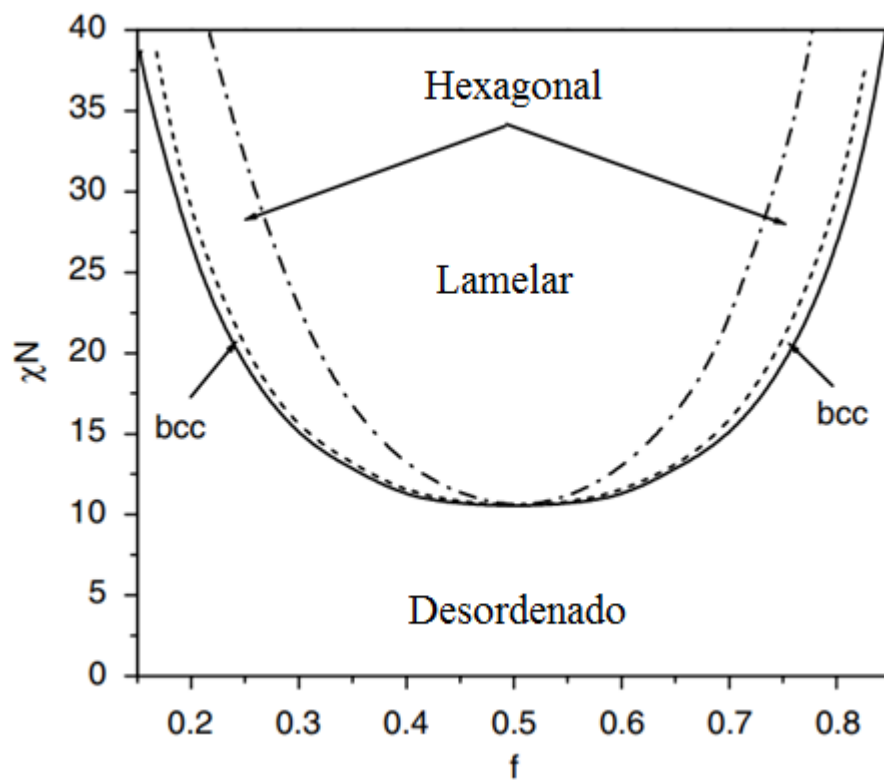


Figura 5: Diagrama de fase de um copolímero dibloco (HADJICHRISTIDIS, PISPAS e FLOUDAS, 2002).

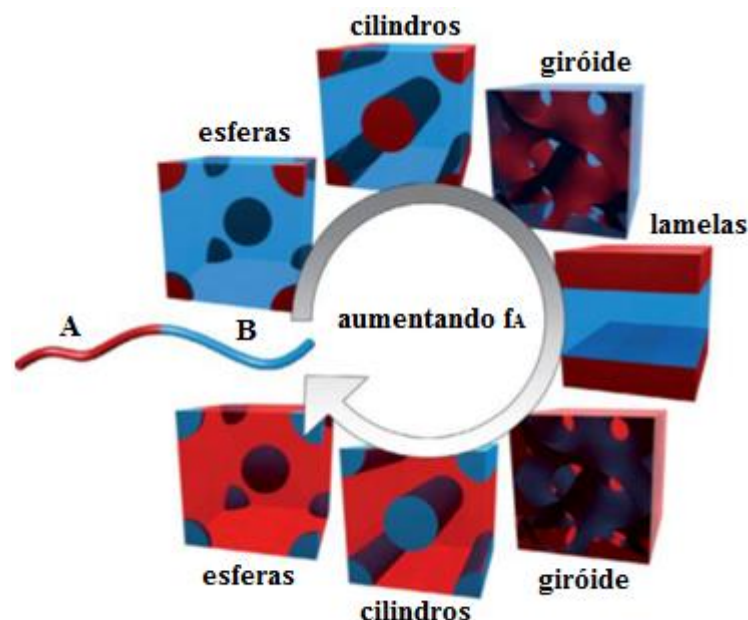


Figura 6: Representação esquemática das diferentes estruturas morfológicas de um copolímero em bloco, com a variação da fração f_A (TSENG e DARLING, 2010).

É importante mencionar que há dois tipos de temperaturas de transição da estrutura do copolímero em bloco, sendo elas a temperatura de transição ordem-ordem, e a temperatura de transição ordem-desordem. A primeira é a temperatura sob a qual o sistema sofre uma transição de estrutura, podendo ser de lamelar à cilíndrica, ou de cilíndrica à esférica por exemplo. Já a segunda, caracteriza-se por ser a temperatura na qual é formada uma mistura homogênea entre as fases, que já não se apresentam mais separadas (AMURIN, 2014).

2.1. Poliestireno-*b*-poli(etileno-co-butileno)-*b*-poliestireno (SEBS)

Como já mencionado, dentre os tipos de elastômeros termoplásticos, tem-se a classe dos copolímeros tribloco, da qual se pode destacar o SEBS – poliestireno-*b*-poli(etileno-co-butileno)-*b*-poliestireno. Suas interessantes propriedades devem-se à incompatibilidade de seus blocos no estado sólido, com a formação de domínios. Ele é composto por segmentos rígidos de poliestireno nas extremidades de um segmento flexível de poli(etileno-butileno) (PEB), como mostra a Figura 7. Esse

copolímero é produzido a partir da hidrogenação do SBS (poliestireno-*b*-polibutadieno-*b*-poliestireno), sendo que os diferentes isômeros do polibutadieno (1,4 e 1,2) dão origem aos meros de etileno e butileno. A presença desses dois meros de forma aleatória é importante, pois impede a cristalização do bloco borrachoso central. Neste caso, os blocos de poliestireno (PS) agregam-se, impedindo a movimentação livre entre as cadeias, e atuando como as ligações cruzadas no processo de vulcanização (GHOSH, KHAISTGIR e BHOWMICK, 1998) (TODROS, VENTURATO, *et al.*, 2014).

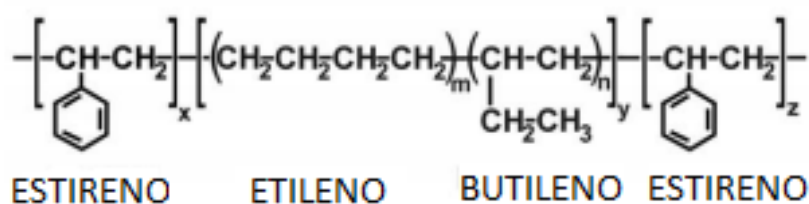


Figura 7: Estrutura do copolímero em bloco estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) (TODROS, VENTURATO, *et al.*, 2014).

1.1 Óxido de Grafeno

O grafeno atraiu uma enorme atenção nos últimos anos, sendo tema de diversos estudos, devido às suas excepcionais propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. É constituído basicamente de uma monocamada de átomos de carbono, formando uma estrutura bidimensional, uma morfologia similar à das lamelas de montmorilonita. Desta maneira, uma de suas aplicações mais promissoras é na fabricação de nanocompósitos poliméricos (POTTS, DREYER, *et al.*, 2011).

Atualmente, o método mais interessante para produção de grafeno em larga escala consiste na esfoliação e redução do óxido de grafeno (GO). O GO é a forma oxidada do grafeno, ou seja, uma camada de grafeno com grupos carbonila (C=O), hidroxila (-OH), carboxila (-COOH), fenol e átomos de oxigênio ligados ao plano sp^2 do carbono, como ilustra a Figura 8 (STANKOVICH, DIKIN, *et al.*, 2007). Por possuir grupos hidrofílicos, o GO esfolia-se com facilidade em água, formando uma suspensão homogênea.

Em 1859 o óxido de grafite foi sintetizado pela primeira vez, por Benjamin Collins Brodie, por meio da oxidação da grafite com cloreto de potássio e ácido nítrico (PERROZZI, PREZIOSO e OTTAVIANO, 2014) (BRODIE, 1859). Em torno de 40 anos depois, o método foi melhorado por Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1898), mas foi em 1958 que, utilizando como base este último trabalho, Hummers e Offeman desenvolveram um método alternativo de oxidação, conhecido como método de Hummers (HUMMERS e OFFEMAN, 1958), no qual são utilizados NaNO_3 , KMnO_4 , e H_2SO_4 concentrado para a síntese de óxido de grafite a partir da grafite natural em somente algumas horas, diferentemente dos métodos anteriores, que levavam dias. Por ser um método fácil e de rápida execução, o método de Hummers foi largamente adotado na síntese de GO (PAN e AKSAY, 2011) (ALLAEDINI, MAHMOUDI, *et al.*, 2016) (CHOI e LEE, 2012) (EIGLER e HIRSCH, 2014). Apesar disso, o método ainda apresentava algumas falhas (CHEN, YAO, *et al.*, 2013) (CHEN, LI, *et al.*, 2015) (KOVTYUKHOVA, OLLIVIER, *et al.*, 1999) (J., YANG, *et al.*, 2015) (MARCANO, KOSYNKIN, *et al.*, 2010) (LIOU, TSAI e HUANG, 2015) (HU, SONG e LOPEZ-VALDIVIESO, 2015), sendo a principal delas a produção de gases tóxicos (NO_2 , N_2O_4). Dessa maneira, algumas modificações foram sugeridas ao método original, destacando-se a remoção do NaNO_3 (CHEN, YAO, *et al.*, 2013) (CHEN, LI, *et al.*, 2015), adição de uma etapa de pré-oxidação (KOVTYUKHOVA, OLLIVIER, *et al.*, 1999) (J., YANG, *et al.*, 2015) e aumento da quantidade de KMnO_4 , em vez do uso de NaNO_3 (MARCANO, KOSYNKIN, *et al.*, 2010) (LIOU, TSAI e HUANG, 2015) (HU, SONG e LOPEZ-VALDIVIESO, 2015).

O GO possui uma distância entre camadas relativamente maior que a da grafite (0.79 nm), como mostra a Figura 9. Devido a este fato o processo de esfoliação do GO apresenta uma maior facilidade. Esta distância, porém, depende da umidade, podendo ser de 0.6 nm em alto vácuo (BUCHSTEINER, LERF e PIEPER, 2006), e 0.8 nm a uma umidade relativa de 45%, por exemplo, (DIKIN, STANKOVICH, *et al.*, 2007), já que as moléculas de água ficam intercaladas entre as camadas de GO.

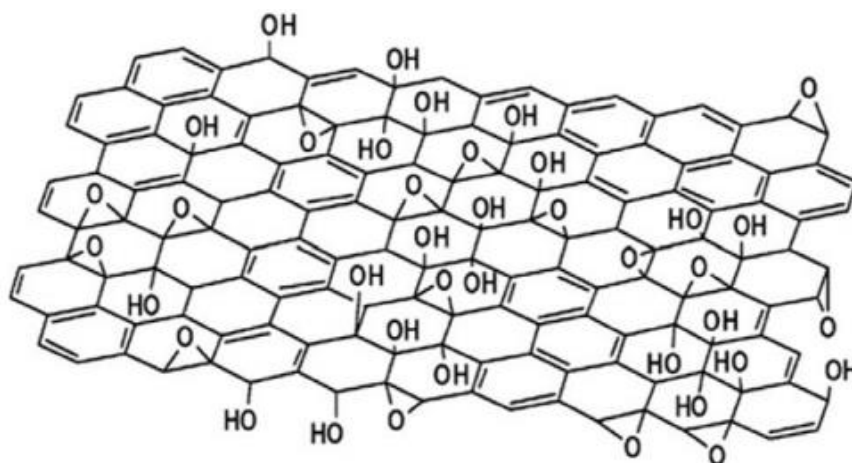


Figura 8: Esquema representativo da estrutura química do óxido de grafeno (HEA, KLINOWSKIA, et al., 1998).

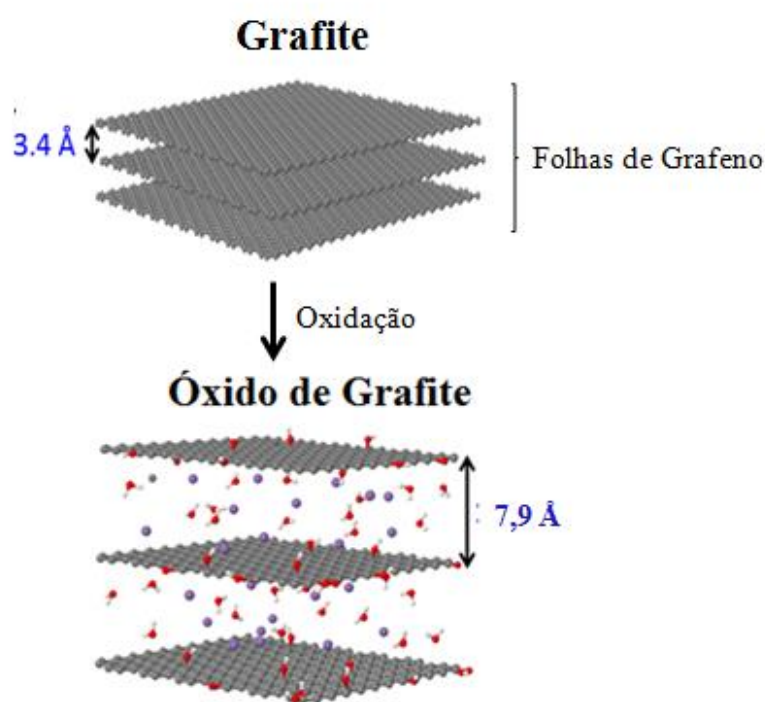


Figura 9: Esquema representativo da estrutura de grafite e do óxido de grafite, obtido através do processo de oxidação (MARTINEZ, DUMONT, et al., 2016).

Assim como o grafeno, o GO pode apresentar uma espessura de apenas uma camada atômica até 10, ou multicamadas (m-GO). A dimensão lateral do GO pode atingir até centenas de micrômetros. Dessa maneira, ele apresenta tanto dimensões de compostos moleculares, como de materiais particulados. Devido a essas características, é um material de grande interesse tanto para químicos, como para engenheiros de materiais (KIM, COTE e HUANG, 2012). Essa nanopartícula tem demonstrado um grande potencial para diversas aplicações, já que pode atuar como

carga de reforço mecânico em nanocompósitos de matriz polimérica, ou ainda como nanopartícula para diferentes aplicações funcionais em nanocompósitos. O emprego do GO na produção de membranas pode ser benéfico quando se trata da resistência mecânica do material, por apresentar fortes ligações covalentes na camada de carbonos sp^2 , sua região hidrofóbica. Além disso, devido à sua grande área superficial, possui propriedades de barreira a combustíveis e é um isolante eletrônico, fazendo com que seja de grande interesse como carga em membranas de compósitos, como na fabricação de células de combustível microbianas (MFC), uma fonte de energia limpa (BAHAUDDIN e AZIZ, 2017).

O GO exibe também interessantes propriedades químicas, ópticas e elétricas, devido tanto à base de grafeno, quanto aos grupos funcionais oxigenados presentes no plano basal ou nas bordas das camadas (LERF, HE, *et al.*, 1998). Há um enorme interesse neste material por parte da comunidade científica, já que seus grupos oxigenados ocasionam hidrofilicidade e facilitam a modificação, permitindo produzir outros materiais baseados em grafeno (STANKOVICH, DIKIN, *et al.*, 2006).

A razão O/C exerce influência nas propriedades estruturais do GO, como por exemplo, o número de camadas e o nível de esfoliação (MCALLISTER, LI, *et al.*, 2007) (LIU, RYU, *et al.*, 2008), além do tamanho das camadas, quantidade de defeitos, concentração dos grupos funcionais, fração de domínios sp^2 e sp^3 (LOH, BAO, *et al.*, 2010). Estas características permitem modular a estrutura de banda, além da possibilidade de controlar as propriedades elétricas e mecânicas (ROBINSON, ZALALUTDINOV, *et al.*, 2008) (GUERRERO-CONTRERAS e CABALLERO-BRIONES, 2015). Uma técnica muito utilizada para determinar a quantidade de O e C no óxido de grafeno é a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Esta é uma técnica utilizada para analisar a composição química de superfícies, assim como as ligações envolvidas. Consiste basicamente na irradiação da amostra com um feixe de raios X de energia conhecida. Há então uma interação da radiação com os átomos da superfície do material, e através do efeito fotoelétrico elétrons são emitidos com uma energia cinética específica, relacionada com a energia de ligação do orbital atômico. Torna-se possível então obter informações sobre a composição e tipos de ligação química contidos no material (ZHAO, LI, *et al.*, 2003) (MOILDER, STICKLE, *et al.*, 1992).

A Figura 10 mostra um espectro obtido pela técnica XPS, característico da grafite e do óxido de grafeno, de modo que é possível observar os picos correspondentes ao C (284.8-288.5 eV) e ao O (531.5–532 eV), este último aparece de modo discreto na grafite, e com uma intensidade significativa para o GO. As quantidades atômicas determinadas para o GO produzido a partir do método Hummers no estudo em questão são aproximadamente 17 at% de O e 83 at% de C., ou seja, uma razão O/C de aproximadamente 0.2 (GUERRERO-CONTRERAS e CABALLERO-BRIONES, 2015) .

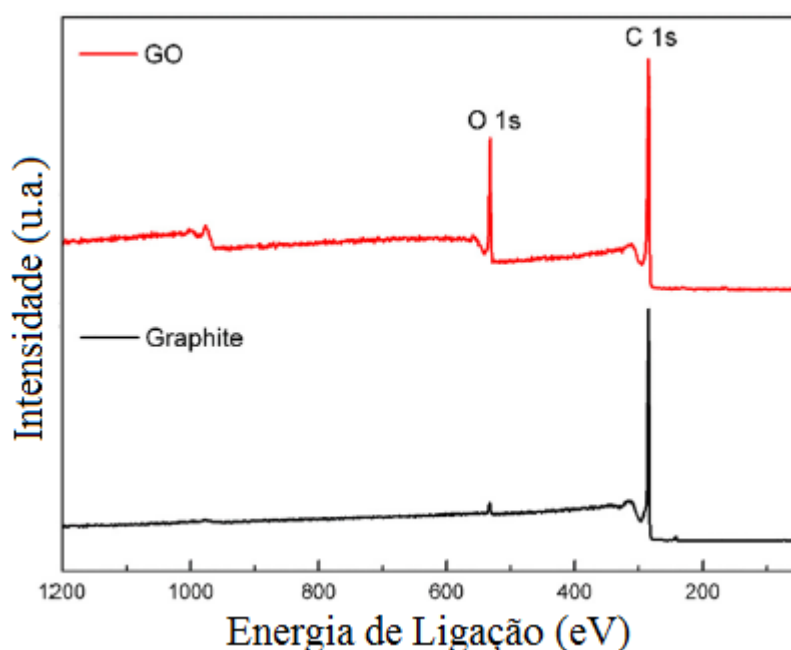


Figura 10: Espectro de XPS obtido para a grafite e o óxido de grafeno produzido através do método Hummers(GUERRERO-CONTRERAS e CABALLERO-BRIONES, 2015).

A espectroscopia de espalhamento Raman é outra técnica largamente utilizada para a caracterização e estudo de materiais carbonosos, já que proporciona uma análise qualitativa e quantitativa de diversas propriedades físicas do material, como por exemplo, o número de camadas, quantidade de defeitos, entre outros (GRAF, MOLITOR, *et al.*, 2007) (MALARD, PIMENTA, *et al.*, 2009) (TUINSTRA e KOENIG, 1970). Os espectros Raman de materiais gráfiticos exibem 3 bandas características: as bandas G, D e 2D, ou G' (Figura 10). A banda G ($1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$) está relacionada a vibrações no plano, ou seja, aos átomos de carbono com hibridização sp^2 . Sua posição é sensível ao número de camadas da amostra, de

modo que quanto maior o número de camadas, menor a energia da banda, como mostra a Figura 11.

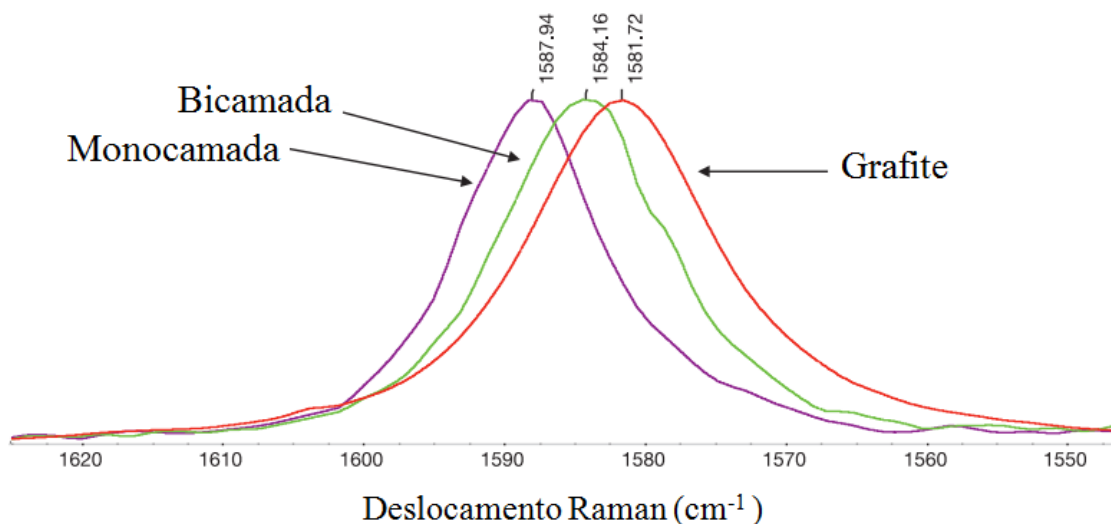


Figura 11: Variação da posição da banda G com relação ao número de camadas da amostra(WALL, 2012).

Isso ocorre por conta da diminuição da energia das ligações entre os átomos do plano, com a adição de camadas (WALL, 2012). A banda D (1200-1400 cm⁻¹), por sua vez, é derivada de processos Raman de dupla ressonância (LOBO, MARTIN, *et al.*, 2005), relacionados a vibrações fora do plano, atribuídas à presença de defeitos estruturais, ou seja, quanto maior a quantidade de defeitos, mais intensa ela será. Por fim, a banda 2D ou G' (1600-1630 cm⁻¹) é a segunda ordem da banda D, mas diferentemente desta, ela não relaciona-se com defeitos. Assim como a banda G, a banda 2D apresenta variações conforme varia-se o número de camadas da amostra, mas desta vez não só na posição, como também no formato (WALL, 2012). Desta maneira, quando comparados os espectros da grafite (a) e do óxido de grafite (b) na Figura 12, é observada uma banda D bem mais intensa para o segundo, já que este possui grupos funcionais oxigenados ligados às camadas de carbono, ou seja, defeitos.

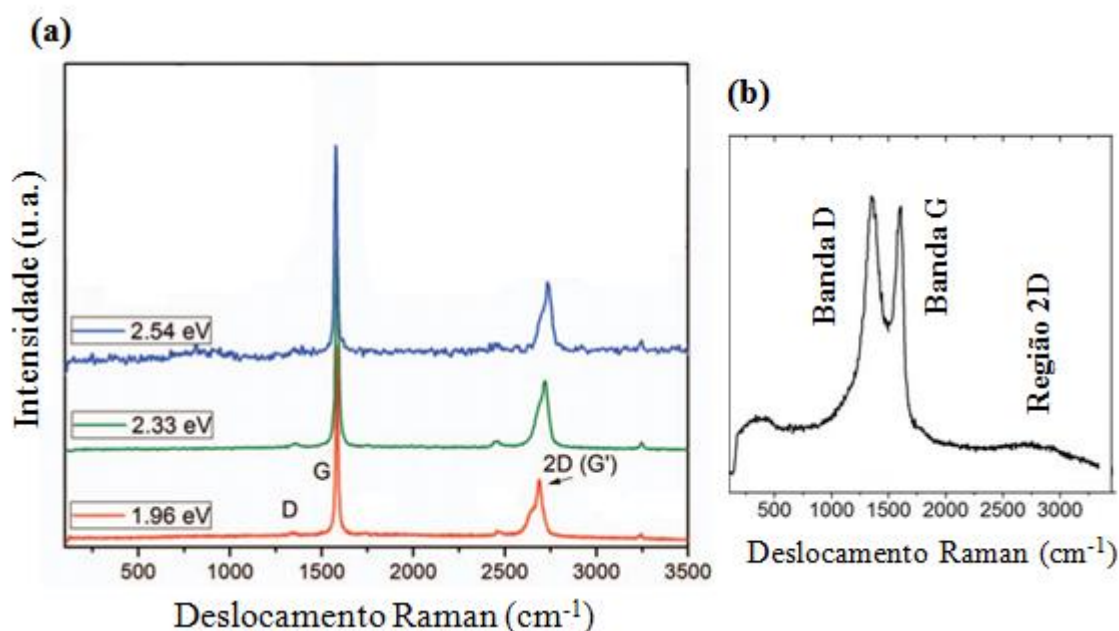


Figura 12: Espectro Raman (a) da grafite e (b) do óxido de grafite (KANIYOOR e RAMAPRABHU, 2012) .

A dimensão lateral do óxido de grafeno depende diretamente do tamanho de partícula da grafite utilizada como matéria-prima (STANKOVICH, DIKIN, *et al.*, 2006). A obtenção de partículas de óxido de grafeno com uma estreita distribuição de tamanhos através de um método simples ainda é um desafio, que vem sendo estudado recentemente por diversos grupos de pesquisa, já que as dimensões afetam criticamente as propriedades da partícula. A Figura 13 mostra um esquema de distribuição da dimensão lateral de partículas de óxido de grafeno, com uma classificação entre partículas pequenas e grandes (ZHANG, LI, *et al.*, 2016) (GENG, YAO, *et al.*, 2017) (ZHANG, ZOU, *et al.*, 2015) (CHEN, LI, *et al.*, 2015).

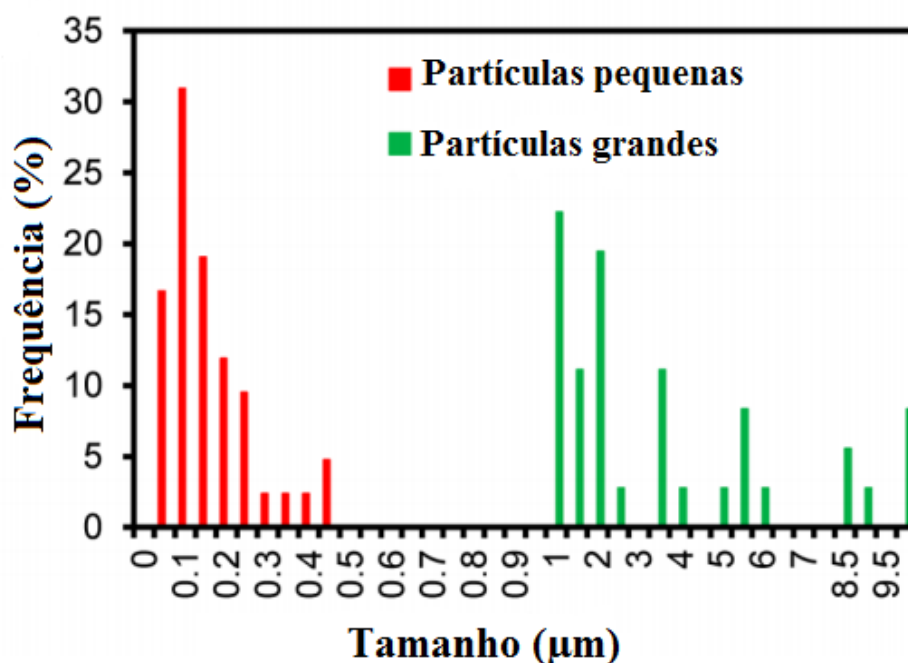


Figura 13: Distribuição de tamanhos da dimensão lateral de partícula do óxido de grafeno (GO), obtida através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (AHMAD, SHEN, et al., 2016).

1.2 Anidrido Maleico (MA)

Quando se trata de materiais compósitos ou nanocompósitos, a compatibilidade entre a fase dispersa e a matriz é um tema de grande importância, já que influencia diretamente nas propriedades finais do material. É exatamente através das regiões interfaciais que ocorre a transferência de carga entre a matriz e o reforço, de modo que se não há compatibilidade o material certamente apresentará falhas quando solicitado por uma força (HUSSAIN, 2006). Neste contexto, há os agentes compatibilizantes, que são substâncias que auxiliam na compatibilidade destes materiais, geralmente otimizando os efeitos do reforço na matriz, de modo a melhorar as propriedades mecânicas, além da dispersão das partículas e da estabilidade térmica do material (MODESTI, LORENZETTI, *et al.*, 2005) (KIM, LEE, *et al.*, 2007).

Dentre os agentes compatibilizantes mais utilizados está o anidrido maleico (MA), cuja estrutura encontra-se representada na Figura 14. Este composto apresenta uma alta reatividade com diversos tipos de cadeias poliméricas, e demonstraram aumentar a interação entre copolímeros em bloco estirênicos e

silicatos lamelares (AMURIN, 2014) (AVELLA, BOGOEVA-GACEVA, *et al.*, 2007) (SRUBAR, PILLA, *et al.*, 2012) (MONTANHEIRO, PASSADOR, *et al.*, 2016).

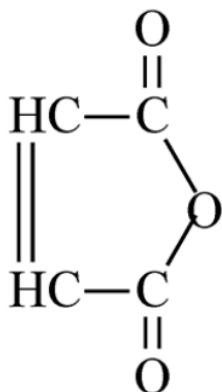


Figura 14: Representação da estrutura do compatibilizando anidrido maleico (MA)(MONTANHEIRO, PASSADOR, *et al.*, 2016).

1.3 Nanocompósitos de Óxido de Grafeno

No caso de nanopartículas lamelares, podemos definir três possíveis morfologias para os compósitos resultantes, de acordo com o grau de dispersão das partículas, como mostra a Figura 15. A estrutura intercalada consiste em uma estrutura empilhada, porém com intercalação das cadeias poliméricas, aumentando a distância intercamadas. Como observado em diversos estudos, quando se dispersa partículas com alta razão de aspecto, tem-se uma melhora nas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas dos compósitos. Na fabricação de nanocompósitos poliméricos com GO, para que haja uma boa dispersão, é fundamental que o processo de esfoliação da partícula seja realizado antes da incorporação na matriz polimérica, de modo que a morfologia é a esfoliada, o que garante uma maior razão de aspecto, se comparado com as outras duas morfologias (FU e QUTUBUDDIN, 2001).

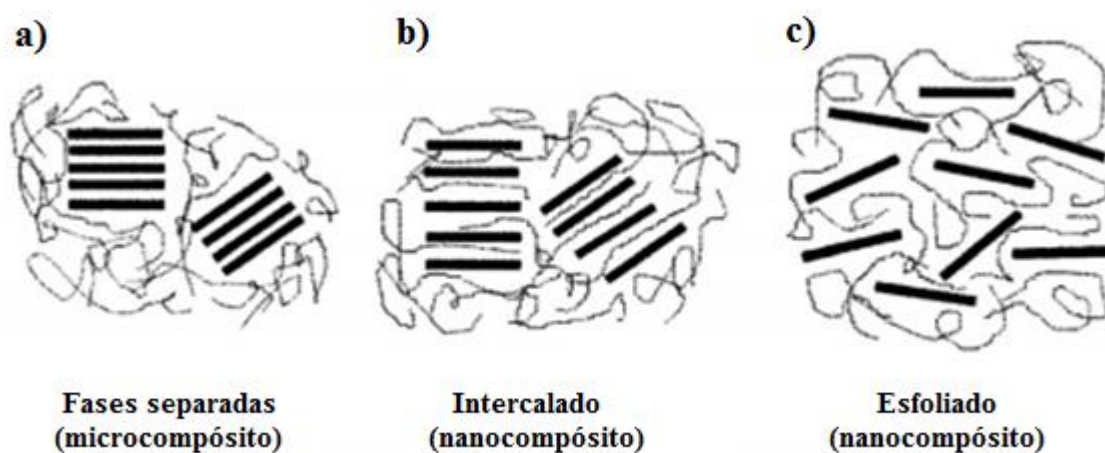


Figura 15: Esquema representativo das três morfologias possíveis para partículas lamelares: (a) microcompósito com fases separadas, (b) nanocompósito com fases intercaladas e (c) nanocompósito esfoliado (ALEXANDRE e DUBOIS, 2000).

Desde a última década, os compósitos fabricados com GO vêm ganhando atenção e sendo tema de diversos estudos (LI, JIANG, *et al.*, 2015) (ZHANG, GONG, *et al.*, 2016) (GUO, JIAO, *et al.*, 2015) (YANG, YANG, *et al.*, 2017). Esse contexto deve-se principalmente à presença abundante de grupos funcionais oxigenados nas partículas, o que garante uma boa dispersão das mesmas em água, além de constituírem sítios reativos que podem ser funcionalizados de acordo com a aplicação desejada, e apresentarem um baixo custo associado. Recentemente, vários pesquisadores dedicaram-se à síntese controlada de diferentes nanocompósitos de GO, orgânicos e inorgânicos, em busca de uma melhor processabilidade, mantendo propriedades eletrônicas, eletroquímicas e ópticas, além de significativos avanços na área de nanomateriais (DAUD, KAMAL, *et al.*, 2016) (H., S., *et al.*, 2016) (JIAO, LIU, *et al.*, 2015). O emprego do GO em nanocompósitos poliméricos também é promissor devido às suas ótimas propriedades mecânicas, além da alta condutividade térmica. Um estudo realizado em 2015 explorou sua utilização na fabricação de termistores, obtendo excelentes resultados (JOSHI e DESHMUKH, 2015). Além do que já foi comentado, também são exploradas aplicações ambientais, como absorção e remoção de corantes orgânicos de soluções aquosas, com resultados promissores (WAN, LIU, *et al.*, 2017).

Há ainda relativamente poucos estudos sobre a adição de GO em copolímeros em bloco. Um estudo interessante publicado em 2017 por Wang *et al.* investigou as propriedades elétricas e mecânicas de nanocompósitos de copolímero

SBS (estireno-butadieno-estireno), partículas de óxido de grafeno enxertado com SBS (SBS-g-GO). Na Figura 16 é possível observar os difratogramas de raios X obtidos para o GO, MAH-g-SBS e SBS-g-GO.

É possível observar picos de difração largos tanto para o MAH-g-SBS quanto para o compósito SBS-g-GO, devido à presença de polibutadieno e poliestireno no polímero, sendo que o pico em 19.5° corresponde ao polibutadieno amorfo, e o pico bem menos intenso em 7.5° corresponde ao poliestireno. Já o difratograma obtido para o GO puro, apresenta um intenso pico em 9.7° , o que provavelmente indica a presença de camadas empilhadas de GO. Porém, por meio da curva obtida para o compósito SBS-g-GO é possível detectar que esse pico diminui de intensidade e se alarga significativamente, indicando provavelmente que o espaço interplanar entre as camadas de GO aumentou, devido à intercalação com o polímero compatibilizado. Segundo os autores, a partir dos resultados de difração para o compósito, é possível inferir que houve a formação de uma rede conjugada entre as camadas de GO e o polímero, devido à presença de um pico de difração em 17.6° .

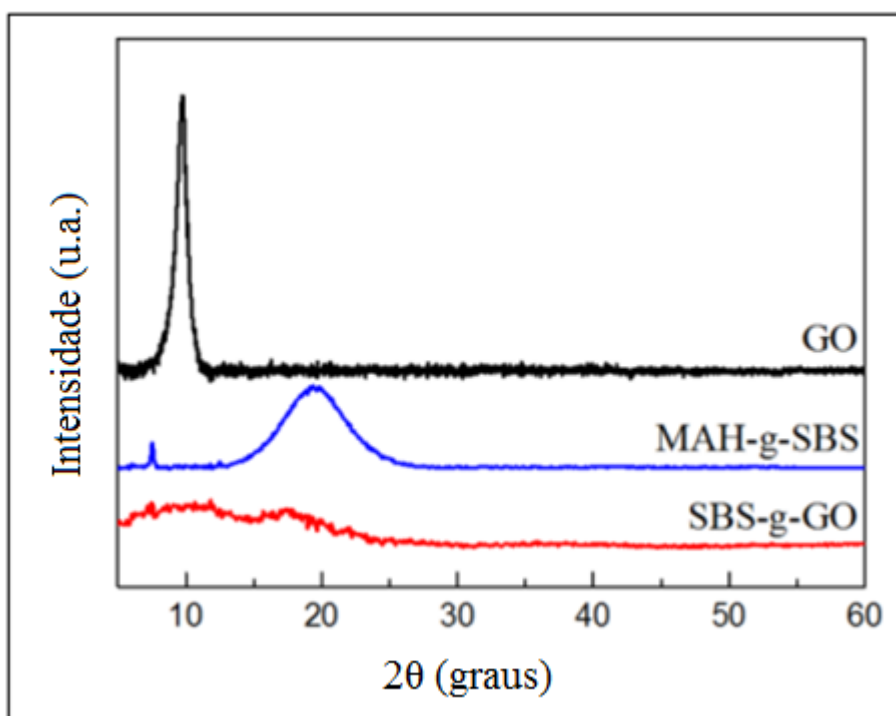


Figura 16: Difratogramas de raios X obtidos para as partículas de GO, o polímero funcionalizado, ou compatibilizante MAH-g-SBS e o compósito SBS-g-GO (WANG, WANG, et al., 2015).

A Figura 17 mostra os resultados obtidos por meio da técnica de espectroscopia Raman, tanto para o GO puro, quanto para o compósito SBS-g-GO, enfatizando as bandas D e G. A primeira contém informações sobre os defeitos na estrutura do material, enquanto a segunda sobre as vibrações dos carbonos sp^2 no plano (FERRARI e ROBERTSON, 2000) (MALARD, PIMENTA, *et al.*, 2009).

O espectro do GO apresenta uma banda G em 1583 cm^{-1} e banda D em 1355 cm^{-1} . Já para o compósito, observa-se um deslocamento da banda G para uma frequência um pouco maior, o que pode sugerir que o número de camadas empilhadas de GO diminui com a presença do polímero, devido à intercalação (RAO, BISWAS, *et al.*, 2012). A razão entre as intensidades das bandas D e G é utilizada para avaliar as ligações entre o MAH-g-SBS e o GO, sendo que o valor foi de 0.9 para o GO, e 1.17 para o SBS-g-GO, o que pode significar a formação de novos domínios sp^2 (DANG, PHAM, *et al.*, 2012).

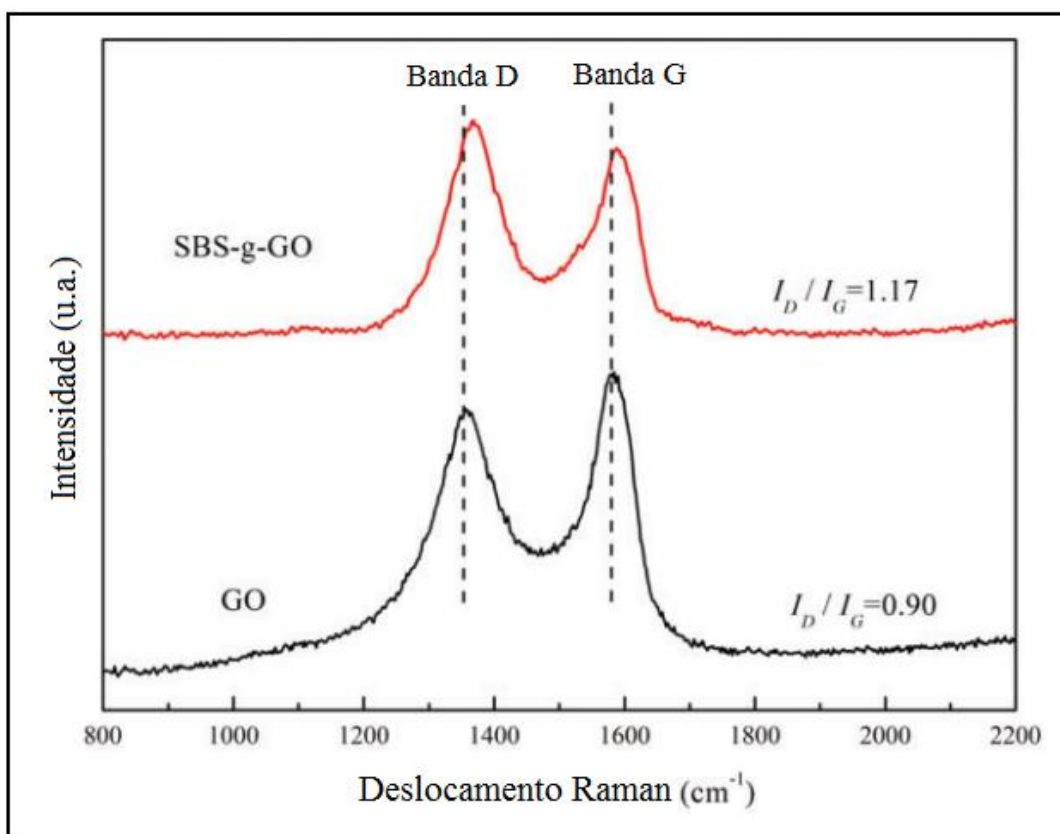


Figura 17: Espectro de Raman obtido para o GO e o SBS-g-GO (WANG, WANG, *et al.*, 2015).

A quantidade de MAH-g-SBS ligado ao GO foi avaliada por meio da técnica de termogravimetria (TGA), em atmosfera de nitrogênio. Como é possível observar

na Figura 18, tanto o GO puro quanto o compósito SBS-g-GO apresentaram uma pequena perda de massa por volta de 100 °C, o que provavelmente deveu-se à saída do solvente. O GO puro apresentou uma grande perda de massa entre 200 e 300 °C, devido à decomposição dos grupos oxigenados. A perda de massa entre 351-550 °C no SBS-g-GO representa a degradação do MAG-g-SBS ligado ao GO, já que a curva do mesmo vai a aproximadamente zero no mesmo intervalo de temperaturas.

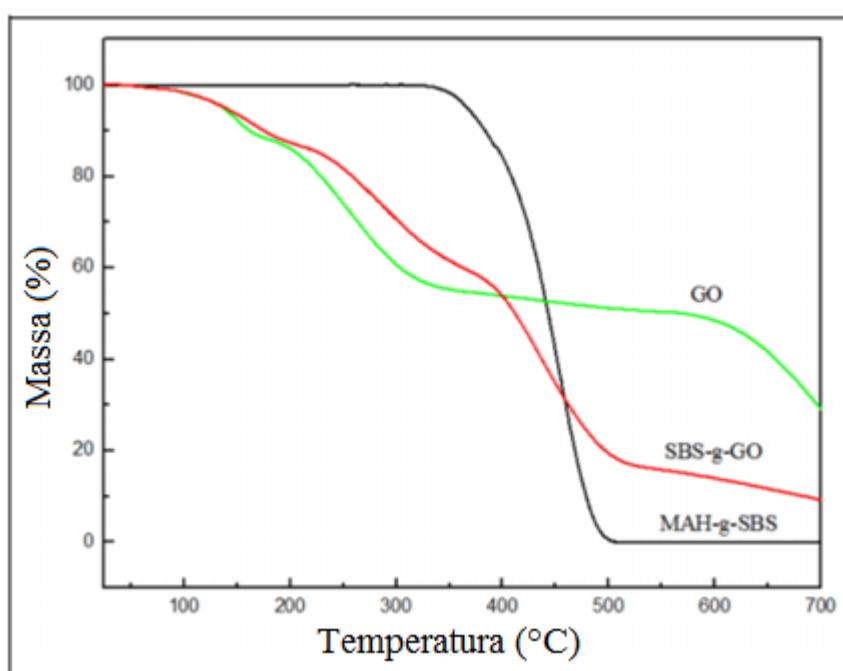


Figura 18: Curvas de TGA obtidas para o GO puro, o SBS-g-GO e o MAH-g-SBS (WANG, WANG, et al., 2015).

A resistência à tração obtida para o compósito com 3% em massa de GO foi de 8.96 MPa, o que representou um aumento de 43% se comparado ao valor alcançado com o SBS puro (6.25 MPa). Porém, foi possível observar que os valores decaíram com uma maior quantidade de GO, o que pode ser explicado pela aglomeração das partículas. Quanto ao módulo de Young, este aumentou com a quantidade de GO incorporado. A melhora nas propriedades mecânicas do compósito, se comparado ao polímero puro, deveu-se às ligações covalentes fortes entre as cadeias poliméricas e o GO, além de uma boa dispersão das partículas na matriz (WANG, WANG, et al., 2015).

1.4 Comportamento reológico de copolímeros em bloco

Os materiais poliméricos apresentam, por característica, um comportamento viscoelástico em seu estado fundido. Esse tipo de comportamento possui características viscosas e elásticas. É possível medir a viscoelasticidade de um polímero em dois regimes distintos: o de viscoelasticidade linear e não linear, sendo que no primeiro a deformação deve ser pequena e lentamente aplicada, de modo que o sistema seja levemente perturbado. Já no regime de viscoelasticidade não linear, a deformação deve ser grande e rapidamente aplicada, representando situações de processamento com alta deformação de cisalhamento, como a extrusão.

A partir de estudos dentro do regime linear, é possível obter informações inerentes aos copolímeros em bloco, como por exemplo, as temperaturas de transição ordem-ordem (OOT) e ordem-desordem (ODT) (REN, SILVA e KRISHNAMOORTI, 2000) (LEE, PARK, *et al.*, 2003) (LEE e HAN, 2003). Para obter esses resultados, a técnica mais usada é a de reologia de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, conhecida por SAOS. Esse tipo de ensaio geralmente é realizado em um reômetro rotacional, e consiste na aplicação de uma deformação senoidal na amostra, e o registro da tensão resultante, ou o contrário. O primeiro caso pode ser descrito pela equação abaixo, sendo γ_0 a amplitude da deformação aplicada na amostra, ω a frequência de cisalhamento, e t o tempo.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

A tensão gerada e registrada no ensaio em função do tempo $\sigma(t)$, pode ser obtida pela equação 3, de modo que σ_0 é a amplitude da tensão e δ o ângulo de fase.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (3)$$

No ensaio descrito, o comportamento reológico da amostra polimérica pode ser analisado a partir de dois parâmetros fundamentais, os módulos dinâmicos de

armazenamento (G') e perda (G''). O primeiro proporciona informações acerca do comportamento elástico do material, enquanto o segundo do comportamento viscoso. As equações 4 e 5 são utilizadas para encontrar esses parâmetros.

$$G'(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \quad (4)$$

$$G''(\omega) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \sin(\delta) \quad (5)$$

No regime linear, a viscoelasticidade polimérica apresenta-se de modo que os módulos G' e G'' sejam independentes da tensão ou deformação aplicadas no ensaio de cisalhamento oscilatório, variando de forma característica em função da frequência. Nesse caso é importante definir a viscosidade complexa, calculada a partir dos módulos de armazenamento e perda, conforme a equação 6.

$$|\eta^*| = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad (6)$$

A partir de um estudo detalhado dos resultados obtidos por ensaios reológicos em fluxo de cisalhamento, é possível caracterizar a morfologia de um copolímero em bloco. A Figura 19 apresenta o comportamento reológico típico de copolímeros em bloco com variadas morfologias sem orientação preferencial, em ensaios de cisalhamento oscilatório de pequenas amplitudes, ou SAOS (CHOI, LEE e HAN, 2004).

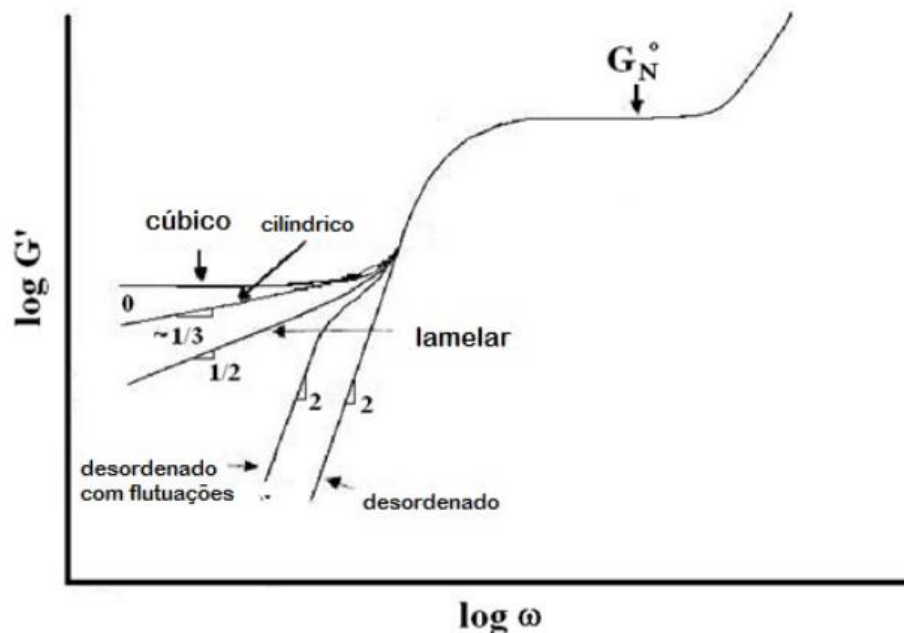


Figura 19: Comportamento reológico de diversos tipos de copolímeros em bloco, com diferentes morfologias, em regime SAOS (AMURIN, 2014).

O gráfico permite observar que a resposta ao cisalhamento em regime de viscoelasticidade linear a baixas frequências é fortemente dependente do tipo de microestrutura do copolímero. De modo geral todos os copolímeros assumem um comportamento reológico bastante dependente da frequência, com exceção daquele com estrutura cúbica, já que o mesmo exibe um comportamento característico de um sólido. As diferenças no comportamento dos diversos tipos de materiais devem-se ao estado de ordenação e orientação da estrutura característica.

Quando se trata de estruturas desordenadas, o copolímero pode exibir o comportamento característico de um líquido, atingindo o estado terminal, em que há relaxação total do material. Já nas estruturas ordenadas as fases são imiscíveis, de modo que apresentam uma tendência ao escoamento somente em seu próprio domínio. Um exemplo a ser citado é o de copolímeros de estrutura cilíndrica, nos quais se identifica um comportamento característico de um líquido somente na direção de orientação dos cilindros (ROSEDALE e BATES, 1990) (KRISHNAMOORTI e GIANNELIS, 1997).

A curva de G' para copolímeros em bloco com estrutura cilíndrica apresenta uma inclinação de cerca de $1/3$ na região de baixa frequência quando apresentada em um gráfico bilogarátmico. Essa inclinação indica um comportamento não terminal característico de estruturas cilíndricas orientadas aleatoriamente, sendo que quanto

menor a inclinação da curva, mais distante do comportamento líquido terminal (inclinação = 2), que ocorre em homopolímeros ou copolímeros no estado desordenado.

1.5 Espalhamento de raios x em baixo ângulo (SAXS)

A técnica de espalhamento de raios X em baixo ângulo é ideal para a análise da morfologia das fases ordenadas em copolímero em bloco. Isto porque a escala de comprimentos de onda utilizada é típica das microestruturas desses materiais (1-100 nm). A intensidade do espalhamento é obtida em função da variação do vetor de espalhamento q , conforme a equação 9. Desse modo, obtém-se a posição relativa das reflexões de Bragg, provenientes da microestrutura periódica, permitindo a identificação do tipo de morfologia do material (HAMLEY, 1998).

$$|q| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (9)$$

A técnica de SAXS consiste em uma variação da técnica de difração de raios X, com a diferença de que são identificados os espalhamentos próximos ao feixe incidente, geralmente $2\theta < 0,1$ rad, permitindo o estudo de ordenamentos em escalas maiores (5-100 nm). A Figura 20 mostra um modelo esquemático do arranjo experimental utilizado.

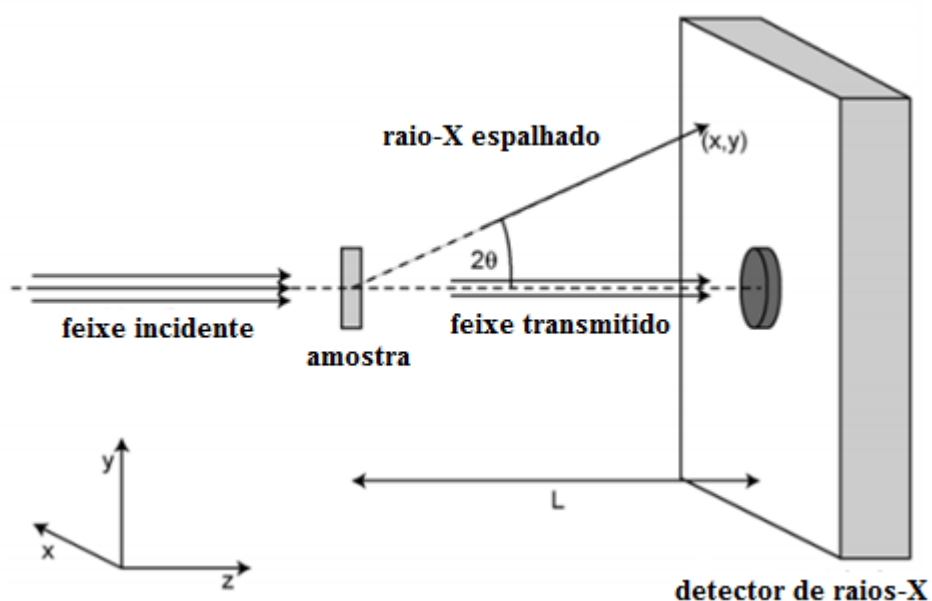


Figura 20: Modelo esquemático do arranjo experimental utilizado na técnica de SAXS (TOOMBES, 2007).

Basicamente a amostra é posicionada de modo a receber o feixe aproximadamente monocromático de raios X emitido pela fonte. A intensidade do espalhamento é então medida em função da direção do mesmo, por meio de um detector de duas dimensões (x,y), posicionado a uma distância L da amostra (TOOMBES, 2007).

O emprego de fontes de raios X é estratégico, já que este tipo de radiação apresenta grandes energias, associadas a comprimentos de onda curtos, os quais variam de 0,01-0,2 nm. Ao incidir na amostra, parte da radiação incidente atravessa a mesma, parte é absorvida, enquanto a última é espalhada em outras direções (SCHNABLEGGER e SINGH, 2011). Mais especificamente, o que ocorre é uma colisão elástica entre o feixe e a amostra, e uma difração entre os feixes refletidos por planos cristalinos subsequentes. Esta interferência entre os feixes refletidos pode ser construtiva, dando origem a um pico no difratograma resultante, ou destrutiva, e neste caso não se observa nenhum sinal. A Figura 21 representa esse processo.

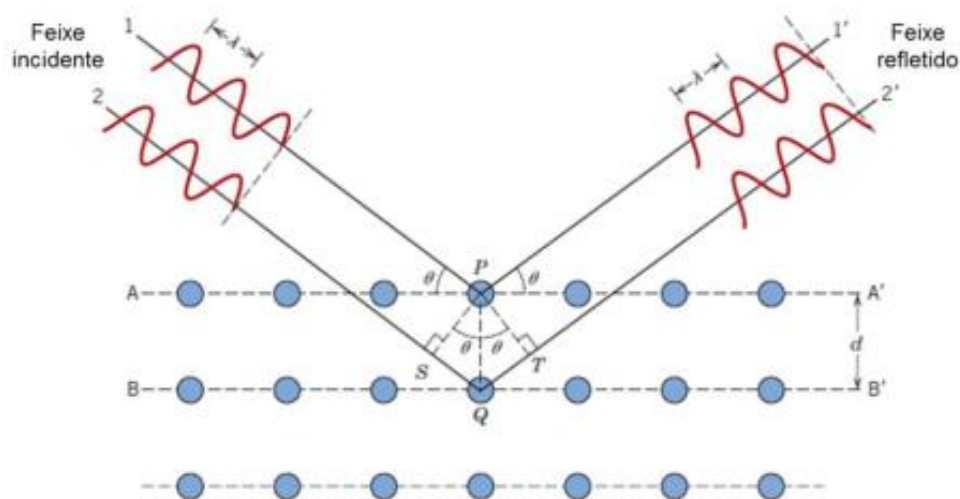


Figura 21: Representação do processo de difração de raios X por planos atômicos (CALLISTER, 2007).

Os planos de átomos estão distantes de uma distância d , e com a incidência do feixe de raios X forma-se um feixe espalhado a um ângulo θ do plano. A interferência construtiva somente ocorre se a diferença entre os caminhos ópticos percorridos por feixes refletidos por planos subsequentes, for um múltiplo inteiro (n) de λ , o comprimento de onda do raio X incidente, conforme as equações abaixo:

$$SQ + QT = 2d \sin \theta \quad (10)$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (11)$$

A equação 11 é conhecida como Lei de Bragg, e descreve a condição para que se obtenha uma interferência construtiva, e um sinal seja observado nas técnicas de difração de raios X (WILLIAMS, MAY e GUINIER, 2007).

A técnica de SAXS é uma variação da técnica de difração de raios X, é precisa e não destrutiva. É comumente utilizada nas áreas de nanocompósitos, metais, polímeros, materiais biológicos, farmacêutica, de minerais e alimentos (PAUW, 2014), e permite a investigação da estrutura na ordem de 1 a 100 nm, acessando ângulos de 0,1 a 3°.

A intensidade (I) dos feixes de raios X espalhados carrega consigo diversas informações acerca do material, sendo dependente do fator de forma (P), do número de partículas por unidade de volume (N) e da interação entre as mesmas,

ou fator de estrutura (S), como mostra a equação 12 (BALLAUFF, 2001) (CRAIEVICH, 2002).

$$I(q) = NP(q)S(q) \quad (12)$$

Quando se trata de um arranjo atômico periódico e com alto grau de ordenamento, a posição do pico mais intenso observado ($q_{\text{máx}}$) permite determinar a distância entre as partículas alinhadas (d), conforme a equação 13.

$$q_{\text{máx}} = \frac{2\pi}{d_{\text{Bragg}}} \quad (13)$$

Os picos resultantes do ensaio de SAXS apresentam-se mais pronunciados, conforme as partículas apresentam-se mais ordenadas. Quando se tem um aumento no tamanho do domínio ordenado de partículas, o sistema apresenta ordem de longo alcance, sendo classificado como cristalino. Nesse caso, o fator de estrutura é denominado de fator de rede e no difratograma observa-se a presença de um conjunto de picos de grande intensidade e próximos um do outro, posicionados em ângulos bem definidos. A posição desses picos apresenta valores característicos, dependendo do tipo de simetria (SCHNABLEGGER e SINGH, 2011).

Por suas características moleculares especiais, os copolímeros em bloco apresentam um arranjo ordenado a longo alcance, formando várias estruturas tridimensionais análogas às cristalinas, mas em maior escala (nanométrica). Devido a essa analogia, é possível determinar suas estruturas com o emprego da Lei de Bragg, já citada acima. Como já foi mencionado, geralmente o SEBS se organiza em estruturas lamelares, cúbicas ou hexagonais, e cada uma destas resulta em um padrão de espalhamento por SAXS característico. A determinação do tipo de estrutura da amostra em estudo é feita a partir de uma relação entre o pico de maior intensidade e a distância entre planos, utilizando-se os índices de Miller (HAMLEY, 1998).

No caso de uma estrutura de simetria hexagonal, como apresenta o SEBS, os picos de espalhamento mais pronunciados originam-se das distâncias entre planos D_{10} e D_{11} , ilustradas na Figura 22.

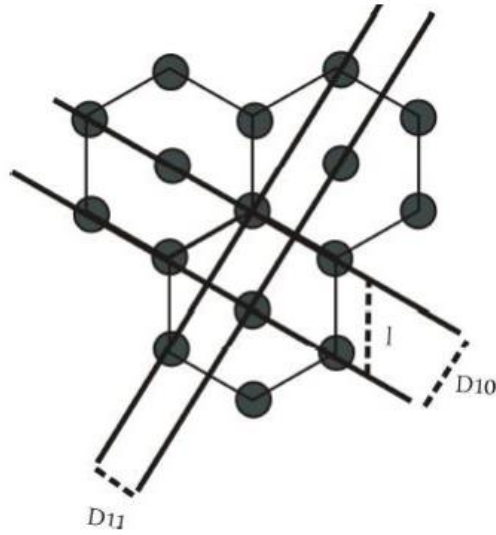


Figura 22: Representação da estrutura com simetria hexagonal, presente no SEBS, evidenciando os planos de espalhamento principais (GIACOMELLI, 2009).

Podemos correlacionar a distância D_{10} , mostrada na Figura 22, com a altura de um triângulo equilátero, no qual o lado l é a distância entre dois cilindros. Dessa forma, a posição do pico de espalhamento relaciona-se com as dimensões estruturais conforme a equação 14.

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{l\sqrt{3}} \quad (14)$$

Dessa maneira, a correlação entre as posições de máxima intensidade de espalhamento, ou picos, para uma estrutura hexagonal, é dada por: q , $\sqrt{3}q$, $\sqrt{7}q$, e $\sqrt{9}q$.

A partir da análise de SAXS também é possível obter informações acerca da orientação na estrutura do material, analisando o padrão de espalhamento bidimensional, mais especificamente a amplitude de modulação da intensidade do feixe primário. Caso a amostra seja isotrópica, observa-se uma intensidade uniforme ao redor de um círculo, já para materiais parcialmente orientados, há uma modulação da intensidade, e por fim, para o caso de uma amostra monocristalina com uma determinada orientação, observa-se pontos de intensidade. A Figura 23 ilustra os três tipos citados (SCHNABLEGGER e SINGH, 2011).

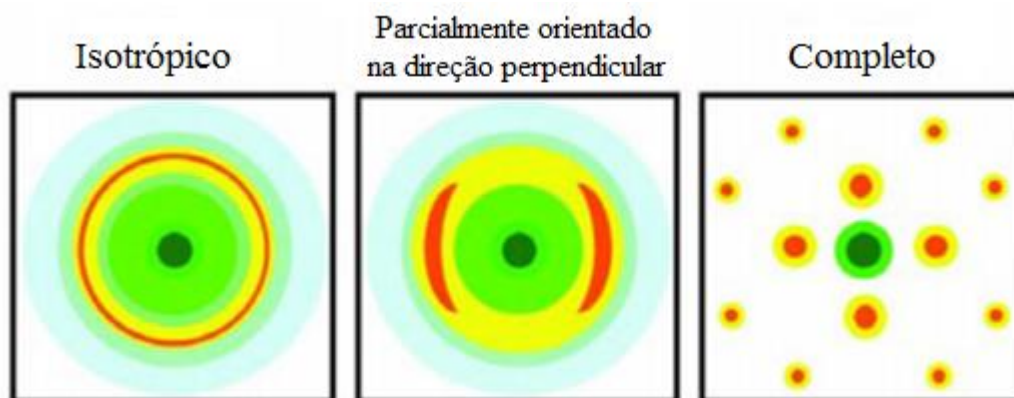


Figura 23: Representação da estrutura com simetria hexagonal, presente no SEBS, evidenciando os planos de espalhamento principais (SCHNABLEGGER e SINGH, 2011).

Um artigo publicado em 2016 por Amurin et al. (AMURIN, CARASTAN e DEMARQUETTE, 2016) estudou a morfologia de copolímeros em bloco SEBS e nanocompósitos de SEBS com argila, submetidos a um fluxo extensional, por meio da técnica de SAXS. Os copolímeros estudados apresentavam diferentes concentrações em massa de blocos de PS: 13% (SEBS-13) e 30% (SEBS-30). As amostras foram extrudadas no formato de fita, e a Figura 24 mostra os resultados unidimensionais obtidos com o feixe de raios X paralelo à direção z (perpendicular ao plano da fita). Não são observadas mudanças no padrão de espalhamento com a adição da argila, de modo que as intensidades máximas são observadas nas posições q , $\sqrt{3}q$, $\sqrt{7}q$ e $\sqrt{9}q$, indicando a presença de uma estrutura hexagonal, como no copolímero puro. Além disso, a partir do gráfico da Figura 24 b é possível concluir que os picos resultantes para o SEBS-13 são mais largos do que para o SEBS-30 (Figura 24 a). Esta diferença deve-se provavelmente ao menor ordenamento de longo alcance dos cilindros de PS, já que estes blocos são menores para o SEBS-13.

Para o estudo do alinhamento dos cilindros e das nanopartículas de argila, foram realizados ensaios de SAXS após a extrusão para as direções x, y e z da amostra, obtendo-se padrões bidimensionais, como mostra a Figura 25, tanto para o SEBS-30-MA, quanto para o SEBS-13, que segundo o artigo são similares aos resultados obtidos para as outras amostras. Como é possível observar, o padrão da amostra de SEBS-30 indica que os cilindros de PS estão alinhados paralelamente ao fluxo da extrusão, ou seja, na direção x.

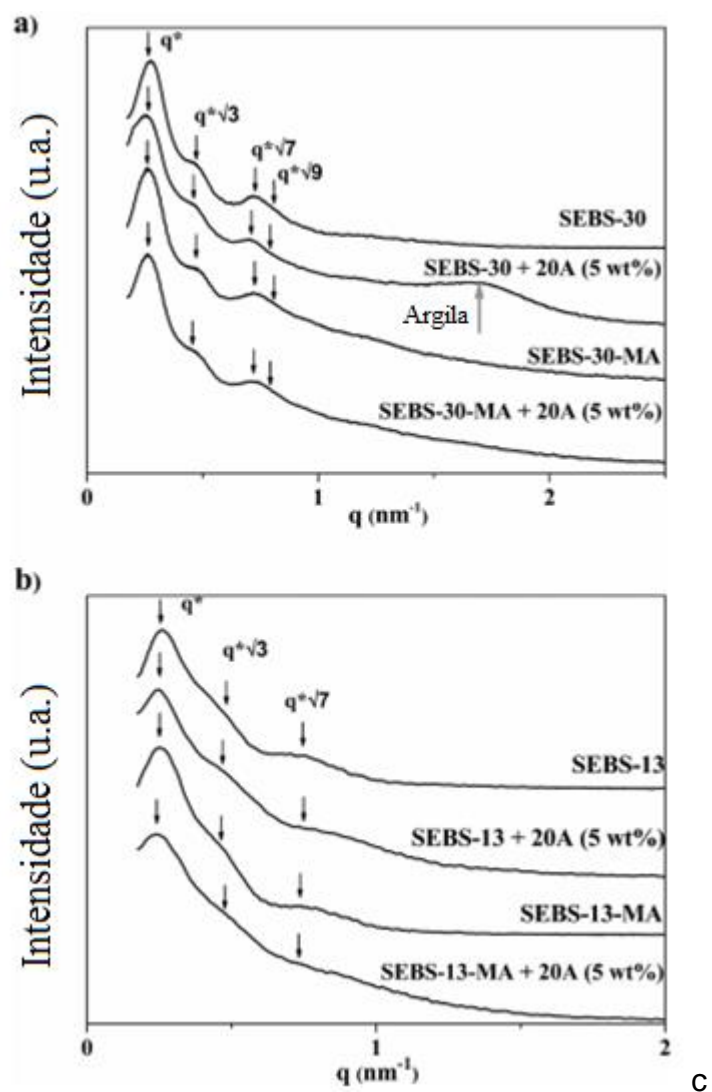


Figura 24: Difrátogramas obtidos através da técnica de SAXS para (a) SEBS-30, SEBS-30-MA e seus nanocompósitos com 5% em massa de argila e (b) SEBS-13, SEBS-13-MA e seus nanocompósitos (AMURIN, CARASTAN e DEMARQUETTE, 2016).

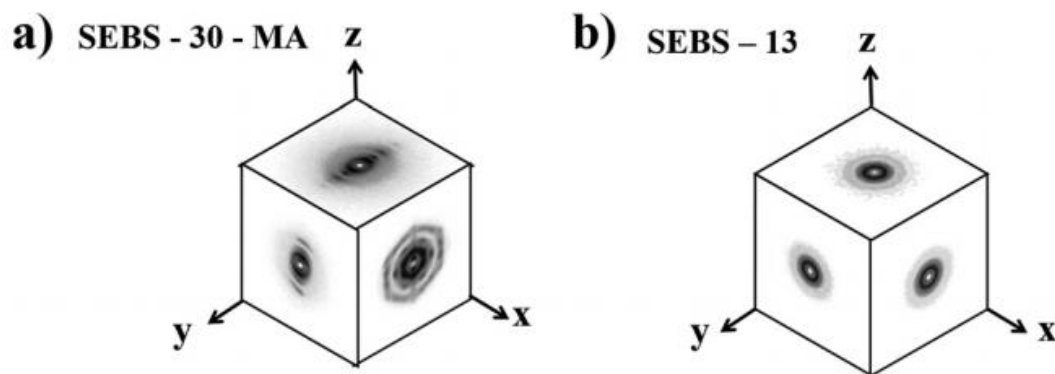


Figura 25: Padrões de espalhamento bidimensionais obtidos através da técnica de SAXS, nas direções x, y e z, para as amostras de (a) SEBS-30-MA e (b) SEBS-13 (AMURIN, CARASTAN e DEMARQUETTE, 2016).

Também se observa que esses cilindros estão arranjados de modo a praticamente formar uma estrutura monocristalina, o que pode ter ocorrido devido ao alto cisalhamento proporcionado pela matriz plana da extrusora. Já para o SEBS-13, os padrões bidimensionais apresentaram-se similares em todas as direções. Além disso, aparecem círculos concêntricos, que indicam que os cilindros de PS não foram alinhados durante o processamento. Segundo os autores, isso provavelmente ocorreu devido à baixa viscosidade desse tipo de copolímero, associado à menor fração de blocos de PS.

1.6 Comportamento mecânico de copolímeros em bloco

Quando se trata de copolímeros em bloco, a separação das microfases e a morfologia são de grande importância na determinação das propriedades mecânicas (ADHIKARI e MICHLER, 2004). Como já comentado, os copolímeros em bloco com meros distintos e imiscíveis, que possuem reticulação física, apresentam comportamento mecânico de um TPE.

As propriedades gerais dos TPEs determinam-se principalmente através da razão entre seus segmentos rígidos e flexíveis, de modo que a resistência mecânica, a temperatura máxima de serviço e a resistência a solventes são determinadas pela fase rígida, enquanto a estabilidade térmica, o comportamento elastomérico em baixas temperaturas, e a resistência a intempéries são influenciadas pela natureza química do segmento flexível (PUSKAS, ANTONY, *et al.*, 2003).

Há diversos estudos que exploraram as propriedades mecânicas dos copolímeros em bloco estirênicos, por serem os mais empregados como TPEs (HONEKER, THOMAS, *et al.*, 2000). Um estudo realizado por Pakula et al. (PAKULA, SAIJO, *et al.*, 1985) explorou os copolímeros em bloco SBS com estrutura hexagonal cilíndrica preferencialmente alinhada, visando uma comparação com amostras isotrópicas. O comportamento de tensão-deformação foi analisado em três direções, relacionadas à orientação dos cilindros: paralela, perpendicular e a 45°. Constatou-se que o copolímero isotrópico apresentou comportamento mecânico bastante similar ao copolímero ensaiado na direção de 45°. Além disso, que o estiramento culmina em uma reorientação homogênea dos cilindros de PS nas três direções, devido ao esforço gerado pela fase PB.

Os resultados obtidos na direção paralela apresentaram um ponto de escoamento, um limite de resistência e alongamento a rupturas maiores que nas outras direções, ou seja, melhores propriedades mecânicas. Isto ocorre porque, devido à orientação das amostras, as tensões são transmitidas ao longo da fase mais rígida, ou seja, a fase PS. Já no caso da direção perpendicular, os domínios estão arranjados em série, e através de uma análise de SAXS constatou-se que não houve variações estruturais dos cilindros de PS, sugerindo que a fase borrachosa (PB) domina o controle do alongamento em baixas deformações. Além disso, observou-se um comportamento bastante similar em todas as direções para deformações maiores, de modo que houve reorientação dos cilindros após fragmentações dos mesmos. O ponto em que ocorre a fragmentação é determinado como sendo o limite de escoamento da amostra, e este fenômeno contribui, de forma geral, com a reorientação dos cilindros no decorrer do ensaio.

Honeker et al. (HONEKER, THOMAS, *et al.*, 2000) (HONEKER e THOMAS, 2000) realizaram estudos sobre as variações da morfologia de copolímeros em bloco SIS de estrutura hexagonal cilíndrica durante a ensaios mecânicos, realizados nas direções paralela e perpendicular à orientação dos domínios. Quando se trata da direção paralela, em baixas deformações não houve modificação na seção transversal dos cilindros de PS, porém observou-se uma distorção do empacotamento hexagonal, de modo que houve uma diminuição do espaçamento entre os cilindros. Já na direção perpendicular, constatou-se que com a ocorrência de deformação, há uma separação dos cilindros. Em grandes deformações houve

uma rotação dos cilindros, na direção de estiramento, para as duas direções estudadas.

Hölzer et al (HÖLZER, GANB, *et al.*, 2013) e Adhikari et al. (ADHIKARI e MICHLER, 2004) investigaram o comportamento mecânico de copolímeros em bloco isotrópicos orientados, e através de análises de SAXS constataram uma visível influência do alinhamento com o comportamento em deformação observado. Foram observadas propriedades mecânicas mais interessantes e melhores, quando a direção do ensaio de tração era paralela à orientação morfológica da amostra, além da fragmentação dos domínios rígidos.

Para um estudo detalhado da natureza viscoelástica dos copolímeros em bloco a análise dinâmico-mecânica (DMA) é bastante empregada, já que permite relacionar o comportamento dinâmico com a estrutura morfológica do material, através de influências da temperatura do ensaio (HIL, 2000). Nesta técnica, basicamente uma tensão oscilatória (σ) de determinada frequência (ω) é aplicada a uma amostra, com o objetivo de analisar a resposta característica do material, a qual depende fortemente dos comportamentos viscoso e elástico do mesmo, e está representada na Figura 26. É possível determinar o coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$), além dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'') do material (equação 15), que representam a resposta elástica e a perda de energia. Para isso o ensaio é realizado em um intervalo de temperaturas que compreende desde abaixo da transição vítrea, até próximo do estado fundido (MENARD, 2008).

$$\tan\delta = E''/E' \quad (15)$$

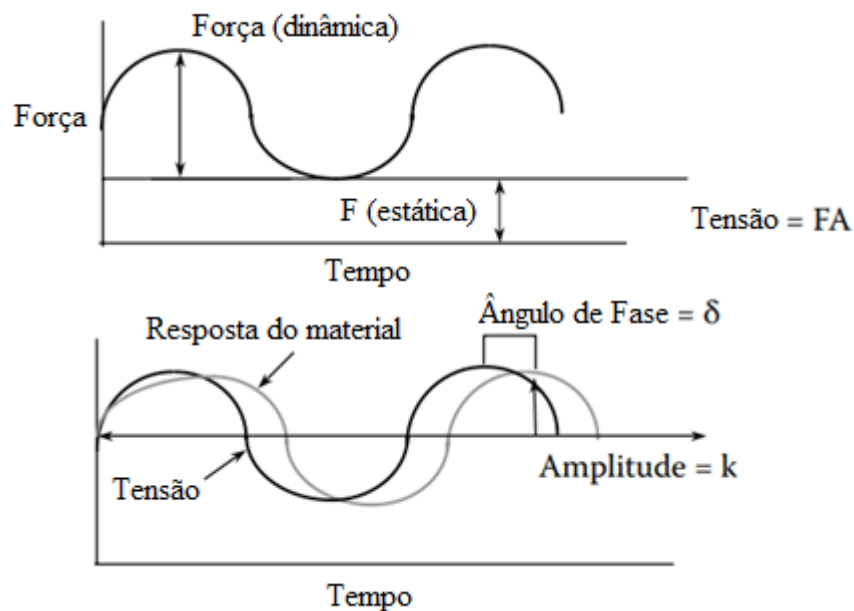


Figura 26: Comportamento característico de uma amostra com a aplicação de uma tensão oscilatória.(MENARD, 2008)

Um estudo realizado por Rek V. et al. (REK, GRGURIC, *et al.*, 2004) investigou o comportamento dinâmico mecânico do SEBS-29 (29% de PS) e blendas de PS-HI-SEBS através de DMA, sendo possível observar duas transições vítreas para o SEBS puro, referentes à fase flexível em $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ e à fase rígida em aproximadamente $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. O módulo E' no platô borrachoso diminuiu com o aumento da quantidade de SEBS nas blendas, enquanto a intensidade máxima da $\tan \delta$ referente à fase flexível aumentou, e a referente à fase rígida diminuiu. Isso ocorre devido à diminuição da rigidez das amostras, e um comportamento viscoelástico mais pronunciado.

Karode N. S. et al. (KARODE, POUDEL, *et al.*, 2017) observaram uma transição no módulo E' iniciando em aproximadamente 62°C (Figura 27), podendo ser considerado o início da transição vítrea da fase rígida. Além disso, um pico de transição em aproximadamente 83°C na curva E'' , provavelmente relacionado a variações nas propriedades físicas do material (KLEMPNER, 1994). Isso ocorre por conta da separação de fase entre os blocos flexíveis e rígidos, devido à uma incompatibilidade térmica entre os mesmos. Também se constatou a presença de um pico em aproximadamente $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ na curva de $\tan \delta$, relacionado à viscoelasticidade do material, e representa a transição vítrea da fase rígida. Já que esta curva representa a razão entre os módulos E' e E'' , sendo utilizada como uma

indicação confiável do ponto entre o comportamento vítreo e borrachoso (T_g), assumiu-se que a temperatura de 62 °C marca o início dos movimentos do segmento rígido, como consequência da deformação sofrida pelo material, que leva à formação de micro domínios. Estes sofrem um rearranjo interno durante o ensaio, com o aumento da temperatura, de modo que no pico observado na curva de E'' ocorre a máxima razão entre a perda de viscosidade e atrito interno, devido ao grande rearranjo molecular na direção da deformação do SEBS. Este comportamento também foi observado em outros estudos (SPAANS, MUHAMMAD e WILLIAMS, 1999) (GEHLSSEN, ALMDAL e BATES, 1992).

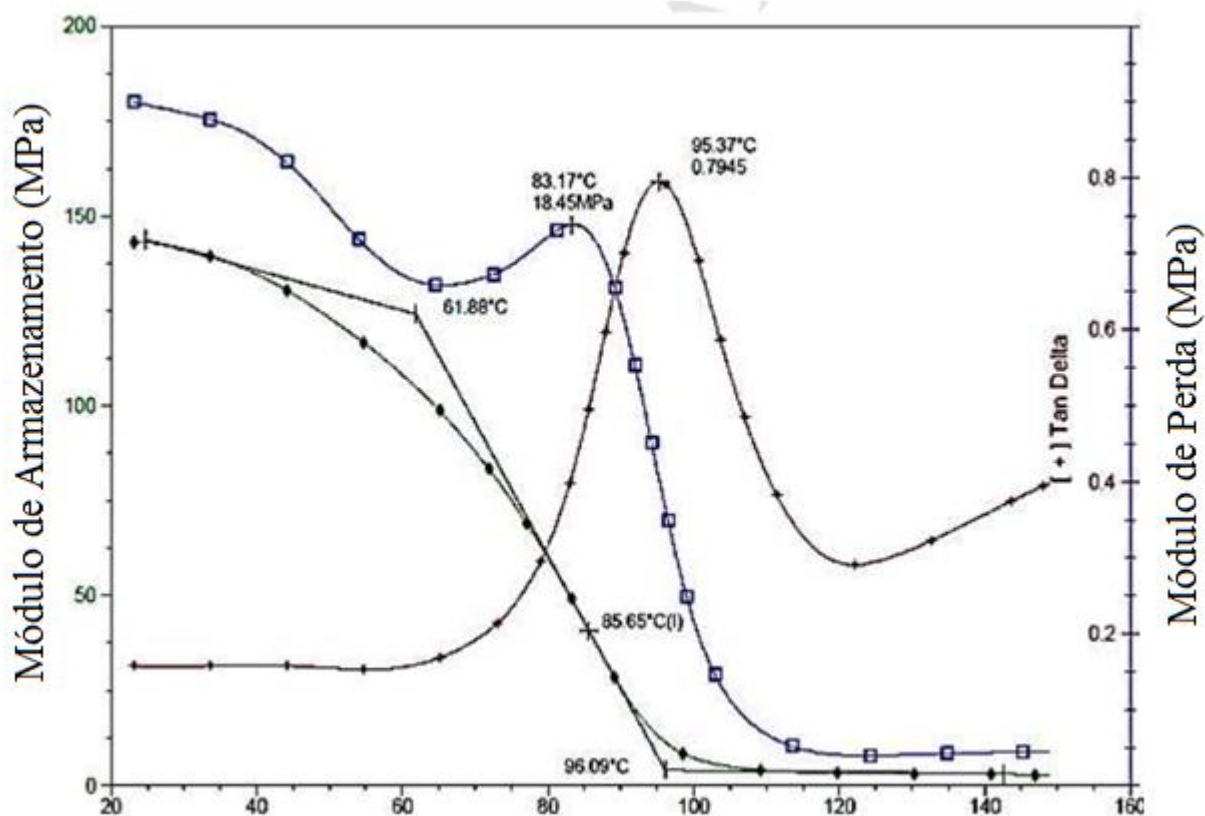


Figura 27: Curvas características do ensaio de DMA (E' , E'' e $\tan \delta$), obtidas para o copolímero em bloco SEBS-29(KARODE, POUDEL, et al., 2017).

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivos principais:

- Síntese do m-GO por meio do método de Hummers modificado, a partir da grafite com 99% de pureza e tamanho de partícula $< 45 \mu\text{m}$
- Caracterização do m-GO por espectroscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), para análise das dimensões e grau de oxidação
- Preparo de fitas de SEBS-30 puro, e com 3 concentrações diferentes de m-GO (0.1, 0.3 e 0.5% em massa) em uma extrusora dupla rosca
- Preparo de fitas de SEBS-30-MA puro, e com 3 concentrações diferentes de m-GO (0.1, 0.3 e 0.5% em massa) em uma extrusora dupla rosca
- Caracterização das fitas processadas por meio das técnicas de microscopia óptica (MO), espalhamento de raios X em baixo ângulo (SAXS), reologia por cisalhamento oscilatório em pequenas amplitudes (SAOS) e análise dinâmico-mecânica (DMA), para análise da dispersão das partículas no material e possíveis influências ocasionadas pela adição de m-GO na morfologia e orientação dos copolímeros em bloco, no comportamento reológico, térmico e mecânico.
- Análise da possível influência do anidrido maleico na morfologia e propriedades do copolímero e nanocompósitos.

3. Metodologia

3.1 Síntese do óxido de grafeno (GO)

A síntese do óxido de grafeno foi realizada a partir do método Hummers modificado, utilizando 1 g de grafite (99% de pureza e tamanho de partícula < 45 µm) da Sigma-Aldrich. O processo consistiu basicamente em duas etapas, conforme ilustra a Figura 28.

A primeira consistiu na oxidação da grafite natural, por intermédio do agente oxidante óxido de manganês (VII) (Mn_2O_7), produto da reação entre o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o permanganato de potássio (KMnO_4). Passadas duas horas, a solução foi diluída com a adição de água, e a reação entre a grafite e o agente oxidante foi finalizada com a adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Após um período de 24 horas, o sólido formado foi então filtrado, lavado com diversos solventes (água deionizada, etanol e ácido clorídrico) e seco em estufa a 50 °C por mais 24 horas. Após esse procedimento (método de Hummers modificado), foi obtido o óxido de grafite (Gr-O).

A segunda etapa consistiu na esfoliação do óxido de grafite, e obtenção do m-GO. Para isso, o Gr-O foi disperso em água - em proporções conhecidas – e a suspensão imersa em um banho de ultrassom por duas horas, formando então uma dispersão de m-GO.

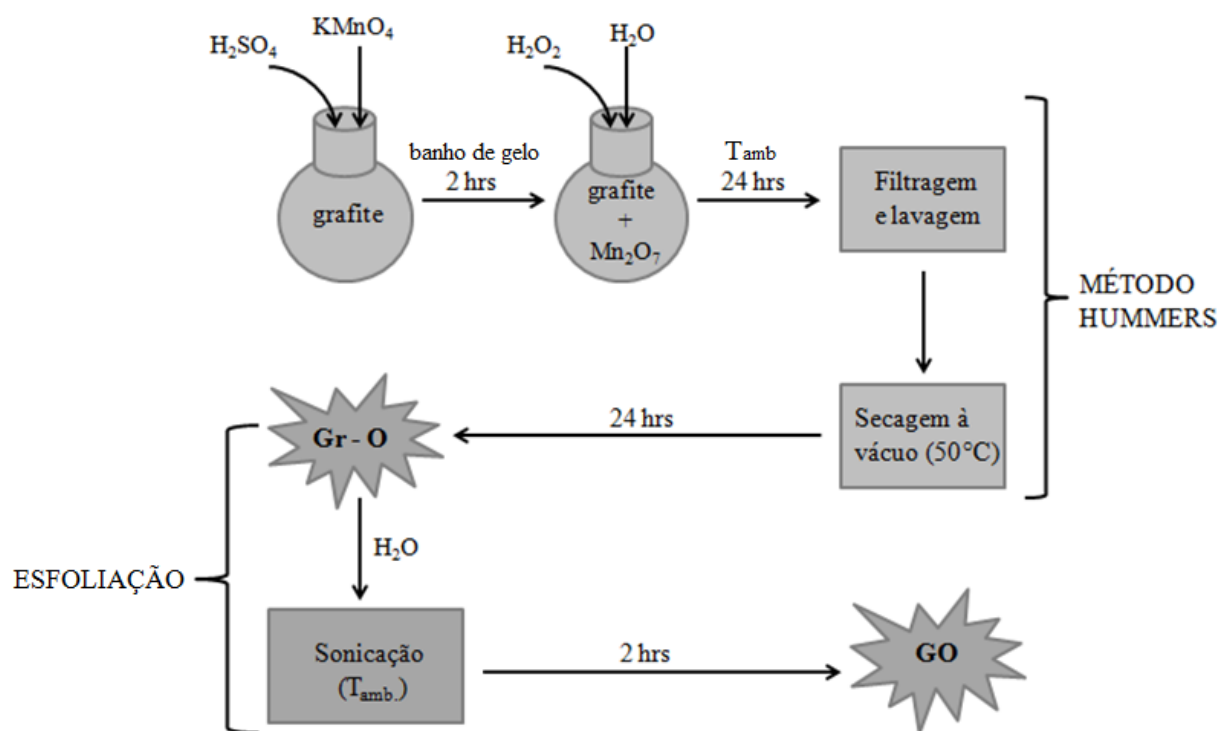


Figura 28: Representação esquemática do processo de síntese do óxido de grafeno multicamada (m-GO).

3.2 Processamento dos nanocompósitos

Os copolímeros utilizados neste estudo foram o SEBS-30 e o SEBS-30-MA, (fornecidos pela Kraton Polymers) cujas características principais estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais características dos copolímeros em bloco utilizados.

Polímero	Código	Características	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
SEBS-30	G1652	30% blocos de PS	73,030	67,800	1,077
SEBS-30-MA	FG1901	30% blocos de PS e 2% anidrido maleico (bloco PEB)	76,650	44,000	1,742

A incorporação do m-GO nos polímeros foi realizada a partir de uma suspensão aquosa, adicionada durante o processo de extrusão. A Figura 29

apresenta um esquema do método. Mais especificamente, foi utilizada uma extrusora dupla rosca Thermo Scientific – Process 11, com uma matriz de fita Ribbon Die-557-2301 com dimensões de 25 mm de largura e 1 mm de espessura.

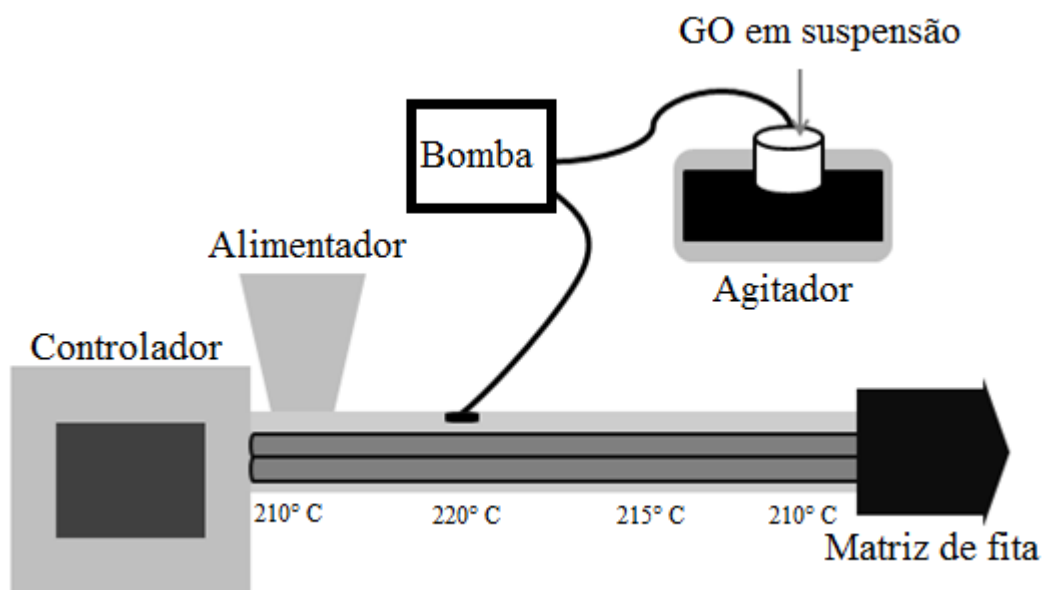


Figura 29: Esquema representativo do processamento dos copolímeros, e incorporação do óxido de grafeno (GO).

A suspensão de m-GO foi colocada em um agitador, sendo introduzida na extrusora através de uma bomba peristáltica previamente calibrada, de acordo com as quantidades de 0.1, 0.3 e 0.5% em massa de partícula no polímero. A Tabela 2 apresenta as condições de processamento utilizadas.

Tabela 2: Principais condições de processamento dos nanocompósitos.

Polímero	Temperatura (°C)	Velocidade da rosca (rpm)	Velocidade de alimentação (g/min)
SEBS-30	210-220	85	1,56
SEBS-30-MA	210-220	75	2,17

3.3 Caracterização do m-GO

3.3.1 Espectroscopia Raman

O ensaio de espectroscopia Raman foi realizado para um estudo da qualidade da matéria-prima e do m-GO produzido, através do espectrômetro de microscópio confocal Witec Alpha 300R, utilizando a lente objetiva de 100X e o laser 532 nm (2,33eV). Os resultados foram tratados no software Witec.

3.3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para a análise do tamanho de partícula do m-GO sintetizado, foram obtidas imagens de AFM. O preparo da amostra se deu através do gotejamento da suspensão de m-GO em mica. Foi utilizado um microscópio Bruker Icon Scan Assist no modo Scan Assist de leitura.

3.3.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Visando a obtenção da quantidade de oxigênio presente no m-GO, foram realizados ensaios de XPS. Para isso a suspensão de m-GO foi gotejada em silício. O equipamento utilizado foi o Thermo Scientific, com fonte Al K-Alpha+ 1486.6 eV. Os resultados obtidos foram tratados no software CasaXPS.

3.4 Caracterização Morfológica

3.4.1 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os ensaios de SAXS foram realizados em um equipamento Nanostar-Bruker, o qual opera com radiação Cu K α . Foram utilizados tensão de aceleração 40 kV, corrente de 30 mA, detector bidimensional e distância entre detector e amostra de 650 mm. Os nanocompósitos foram analisados na temperatura ambiente, em três

direções (x, y e z), sendo (x) a direção da extrusão, (y) a direção perpendicular à direção de extrusão e (z) a direção perpendicular ao plano da fita (Figura 30).

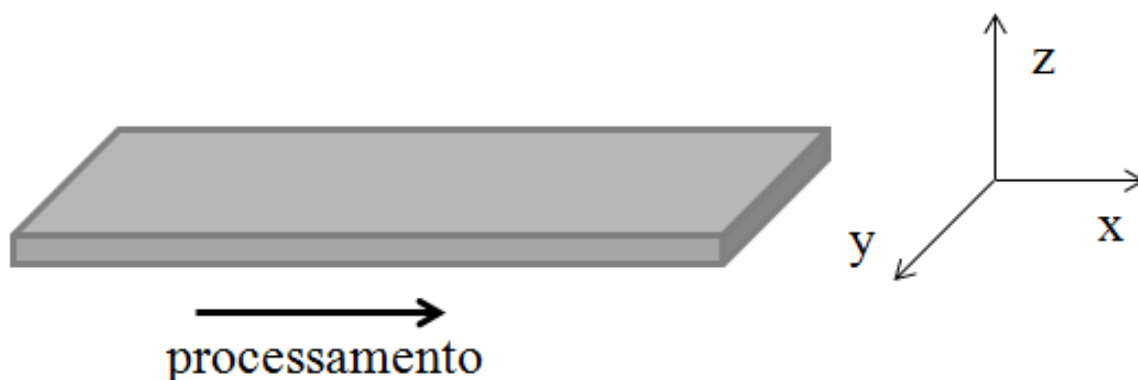


Figura 30: Esquema representativo das direções de realização dos ensaios de SAXS.

Foram geradas imagens bidimensionais do espalhamento dos raios x, que neste caso apresentaram uma orientação preferencial. Integrando estas imagens em ângulos pré-determinados (software Fit2D) foi possível gerar curvas unidimensionais em função do vetor de espalhamento, como exemplifica a Figura 31. As linhas pretas que aparecem nas imagens bidimensionais referem-se a faixas de -20 a 20° e 70 a 110° para SI e SII, respectivamente. O processo descrito foi realizado utilizando-se a função cake.

Além disso, foi realizada a varredura do tipo azimutal nas imagens bidimensionais obtidas, o que torna possível avaliar o alinhamento dos cilindros de PS. Este procedimento é realizado varrendo-se um ângulo de 360° em torno do pico de primeira ordem, referente ao plano (100), como mostrado na Figura 32. Os resultados obtidos foram analisados através do modelo de parâmetro de ordem, ou parâmetro de Hermans (HERMANS, HERMANS, *et al.*, 1946), para quantificação da orientação dos cilindros na estrutura.

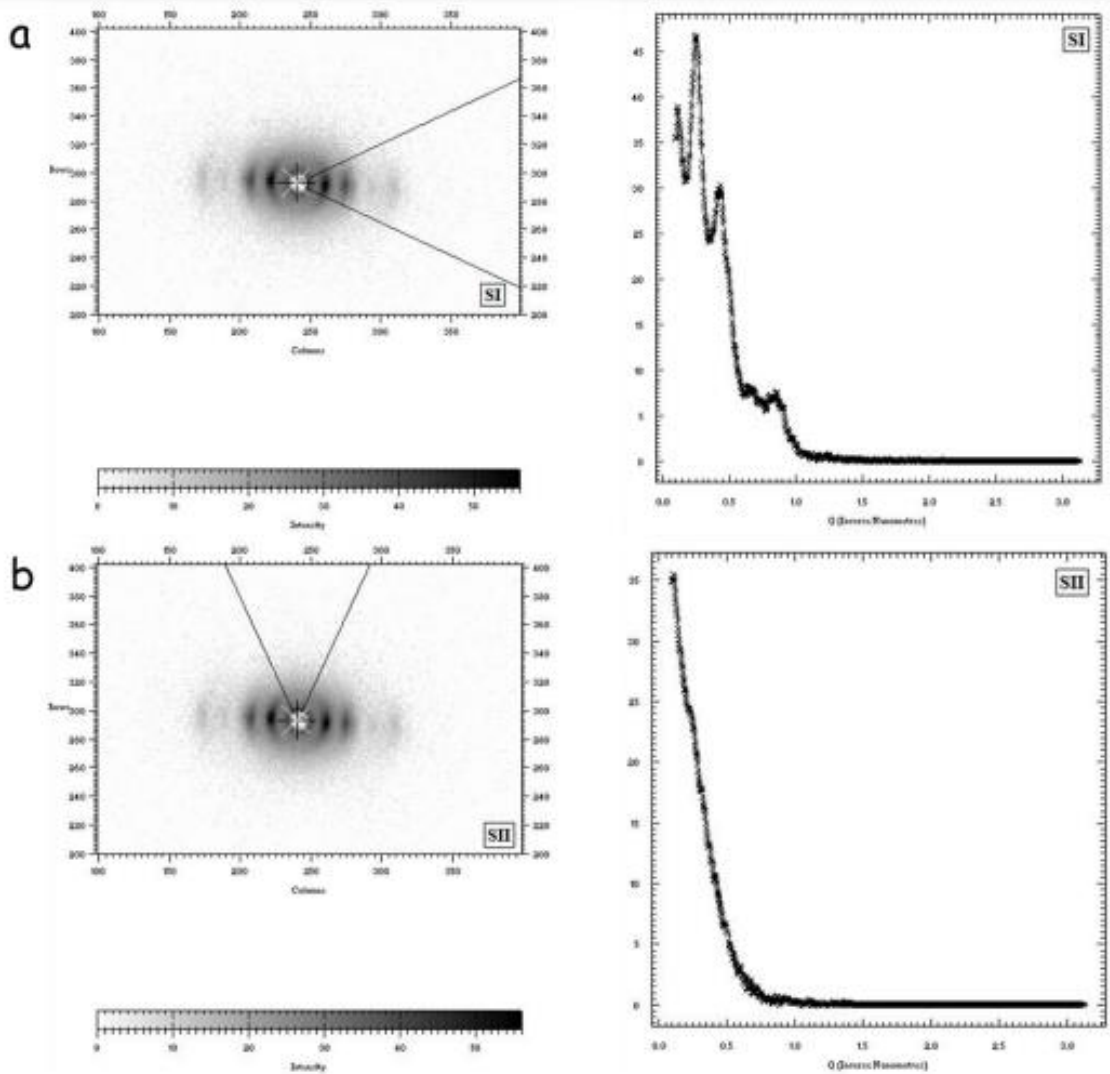


Figura 31: Exemplo de integração de imagens de SAXS geradas para amostras com orientação preferencial, como as que foram utilizadas neste trabalho, sendo (a) de -20 a 20° e (b) de 70 a 110°

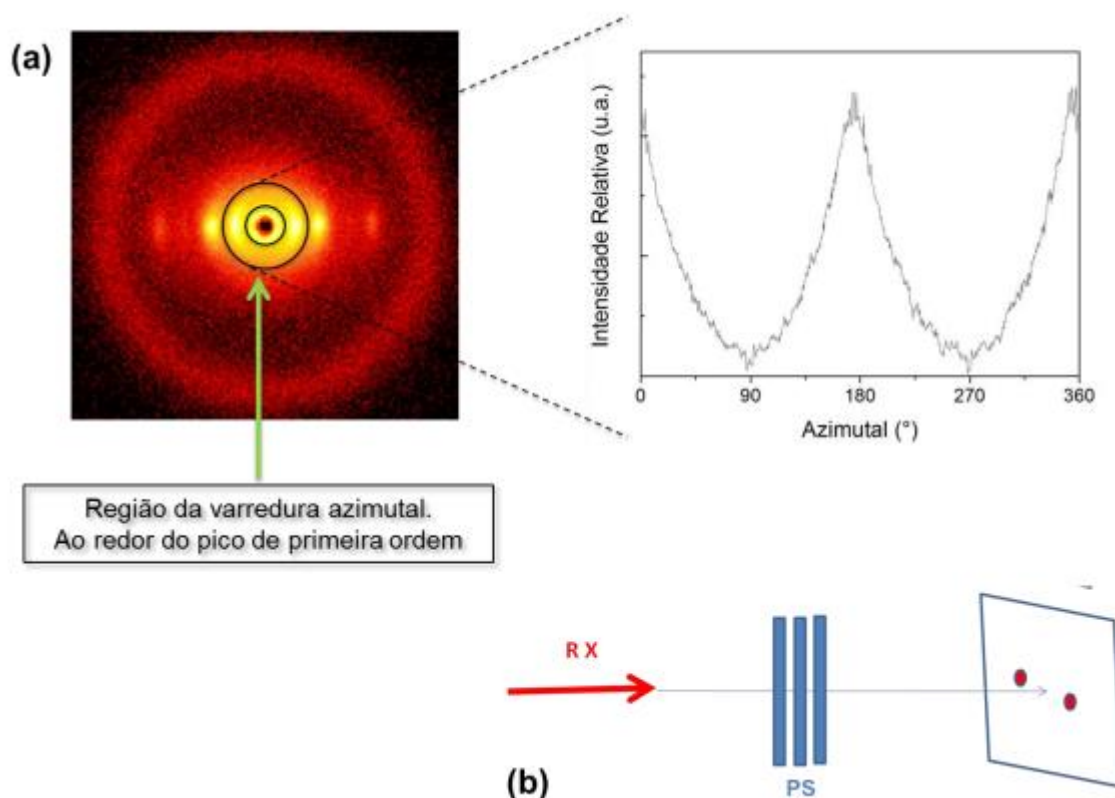


Figura 32: a) Área de varredura azimuthal e curva unidimensional gerada; b) Esquema da orientação dos cilindros de PS na estrutura do SEBS, para o exemplo mostrado.

3.4.2 Microscopia óptica

Para análise da dispersão do m-GO no polímero, e quantificação das partículas de acordo com seu tamanho aproximado, foram capturadas imagens dos nanocompósitos processados em um equipamento Zeiss-Axio Scope A1, com platina aquecedora Linkam LTS420. A temperatura utilizada foi de 200 °C.

3.5 Propriedades Reológicas

3.5.1 Ensaios de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes (SAOS)

Visando um estudo da microestrutura dos copolímeros em bloco e nanocompósitos processados, foram realizados ensaios de SAOS na região de viscoelasticidade linear, em um reômetro rotacional (MCR 502 – Anton Paar). É

nessa região que geralmente observa-se o comportamento da microestrutura do material. Os ensaios foram conduzidos com uma geometria de discos paralelos (25 mm) e *gap* de 0.8 mm.

As amostras foram moídas em um moedor de facas, e posteriormente prensadas no formato de discos. Isso porque a orientação dos cilindros de PS na direção da extrusão impediria que as duas fases presentes fluíssem facilmente durante o ensaio, resultando em altos módulos de armazenamento e perda, o que poderia mascarar as possíveis contribuições do m-GO no comportamento reológico do nanocompósito. Os parâmetros de ensaio utilizados foram $\omega = 300\text{-}0.01$ rad/s, amplitude de deformação de 0.3% e $T = 200$ °C.

3.6 Propriedades Térmicas/mecânicas

3.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para observar o efeito do m-GO sobre a temperatura de degradação do SEBS-30, foram realizados ensaios de TGA em um equipamento simultâneo TGA/DSC SDT-Q600, da TA Instruments. O intervalo de temperatura utilizado foi de 30 – 600 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, em cadinho de alumina e atmosfera de nitrogênio.

3.6.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Para tornar possível uma correlação entre as propriedades dinâmicas e a estrutura das amostras confeccionadas, sob influência da temperatura, foram realizados os testes de DMA. Foi realizada uma varredura desde uma temperatura abaixo da transição vítrea, até próxima do estado fundido. Os corpos de prova foram posicionados de modo a permanecerem esticados, sem emprego de tensão.

O equipamento utilizado foi o analisador dinâmico mecânico Q800 (TA Instruments). As amostras foram ensaiadas no modo de tração com frequência oscilatória de 1 Hz e amplitude de 15 μm . A faixa de temperatura empregada foi de -

100 a 140 °C com uma taxa de aquecimento de 3 °C/min. Os corpos de prova foram cortados diretamente das fitas nas direções transversal e longitudinal.

5. Resultados

5.1 Caracterização da Partícula

Como já comentado, a técnica de espectroscopia Raman permite observar as “impressões digitais” dos alótropos de carbono. A Figura 33 mostra o espectro Raman obtido para a grafite utilizada como matéria prima, para o óxido de grafite (produto intermediário), e para o m-GO. Para a grafite é possível observar a banda G em 1573 cm^{-1} e a banda D em 1347 cm^{-1} , valores próximos aos encontrados na literatura, de $1550\text{-}1575$ e $1300\text{-}1355\text{ cm}^{-1}$ (GUERRERO-CONTRERAS e CABALLERO-BRIONES, 2015), além da banda 2D, em aproximadamente 2696 cm^{-1} , também próximo da literatura, 2687 cm^{-1} . A posição das bandas depende do comprimento de onda utilizado no ensaio, o que pode ter ocasionado esta pequena diferença (BOKOBZA, BRUNEEL e COUZI, 2015).

Além disso, tem-se uma razão entre as intensidades dos picos $I_D/I_G=0.036$, o que confirma o alto grau de pureza da grafite, já que quanto mais próximo de zero maior o grau de pureza do material. A banda G está associada a vibrações da rede, enquanto a banda D relaciona-se ao efeito de borda (ligações incompletas). Com o processo de oxidação, ocorre um aumento acentuado da intensidade da banda D, assim como um alargamento da banda G, este efeito é observado devido ao aumento do grau de desordem com a oxidação do material, com certa fração de carbono sp^3 (KUDIN, OZBAS, *et al.*, 2008) (KIM, PARK, *et al.*, 2013), pela formação dos grupos funcionais e quebra da estrutura. Além disso, é interessante notar que caso o material esteja totalmente oxidado, ou seja, todos os carbonos são sp^3 , não deve ser observada a banda D. Isto sugere que neste caso a oxidação não foi completa. O mesmo comportamento é observado para o m-GO, com uma razão $I_D/I_G=0.97$, valor próximo do esperado, como mostrado na Figura 17.

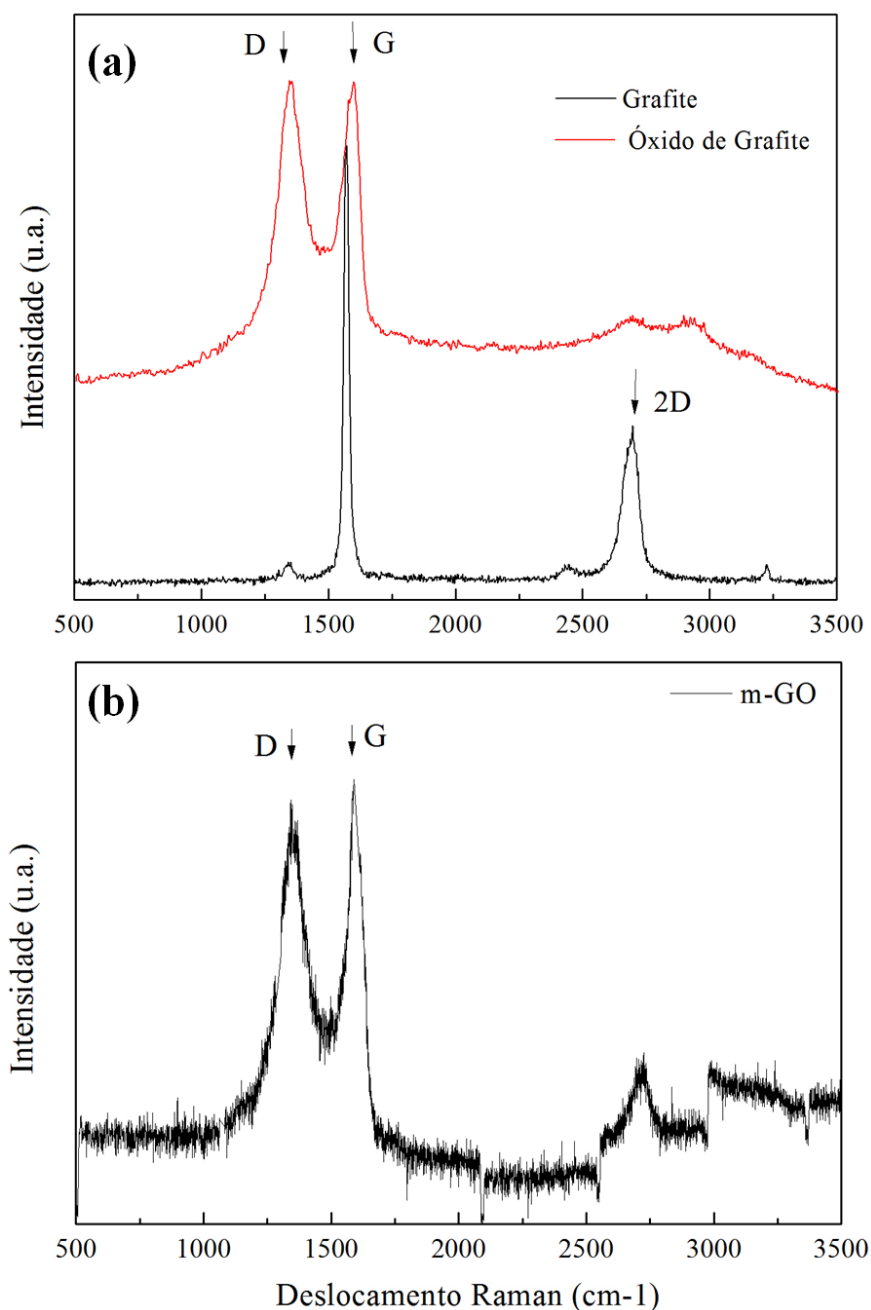


Figura 33: Espectros Raman (a) da grafite (matéria prima) e do óxido de grafite (produto intermediário) e (b) do m-GO sintetizado.

A análise termogravimétrica (Figura 34) permite observar que não ocorre perda de massa para a grafite na faixa de temperatura de 30 a 1000 °C, sendo este um indício da pureza da matéria-prima utilizada na obtenção do GO. Por sua vez o óxido de grafite apresenta uma perda de aproximadamente 20% em massa até 100°C, devido provavelmente à perda de água, e uma perda de 35% entre 100 e 300°C, por conta da eliminação dos grupos oxigenados.

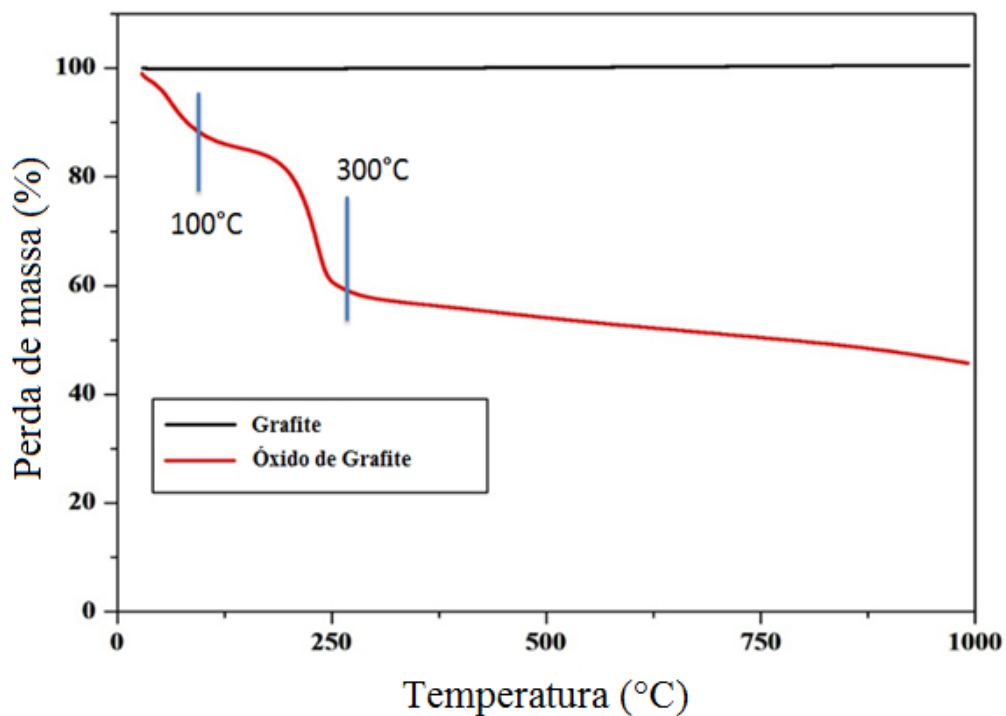


Figura 34: Análise termogravimétrica da grafite e do óxido de grafite.

A difração de raios X (Figura 35) mostra o sinal do plano (002) na posição 26° para a grafite, e 11° para o óxido de grafite. Este deslocamento deve-se ao aumento da distância interplanar do plano 002, com a adição dos grupos oxigenados entre as camadas de carbono, como mostra a Tabela 3. Os valores encontrados estão bem próximos àqueles presentes na literatura, de 3.4 \AA para a grafite (LAMOEN e PERSSON, 1998) e de 7 a 9 \AA para o óxido de grafite, dependendo do grau de oxidação do material (CHERUKU, BHASKARAM e GOVINDARAJ, 2018).

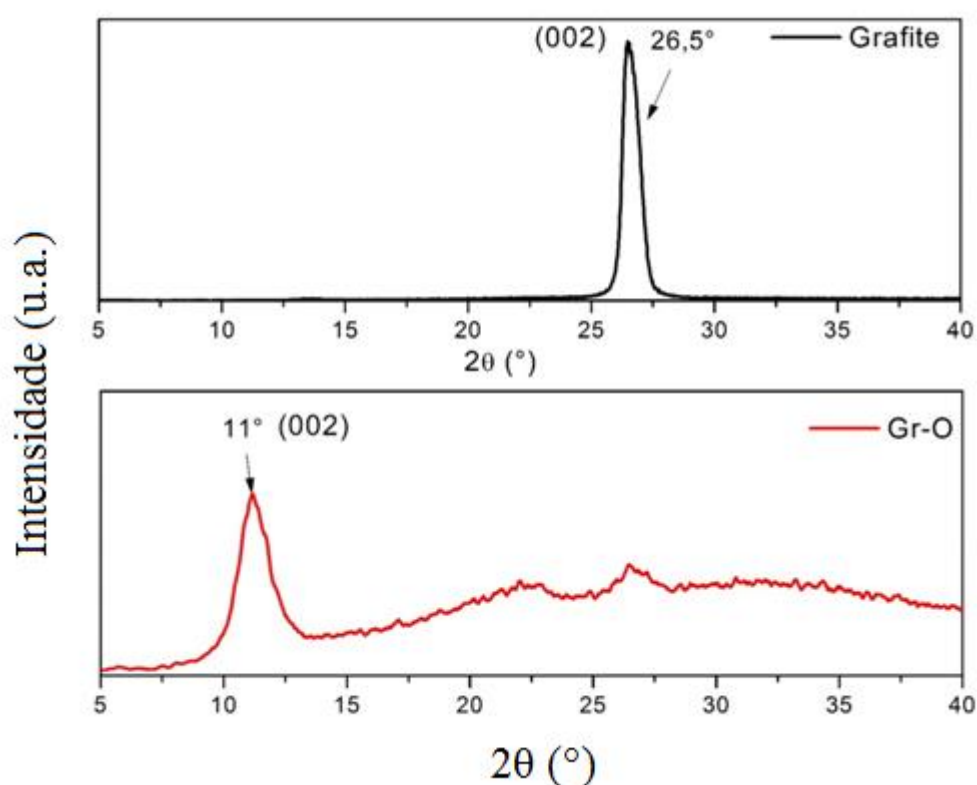


Figura 35: Difração de raios X da grafite utilizada como matéria-prima, e do óxido de grafite sintetizado.

Tabela 3: Posição dos picos de raios X (plano 002) e distância interplanar da grafite e do óxido de grafite.

	2θ	$d_{hkl}(\text{\AA})$
Grafite	26,5	3,4
Óxido de Grafite	11,19	7,9

A Figura 36 mostra uma imagem do óxido de grafeno sintetizado, através da técnica de microscopia de força atômica (AFM). Observa-se que o tamanho das partículas varia bastante, entre aproximadamente 100 e 750 nm. Segundo a literatura, até 500 nm de tamanho, o GO é considerado pequeno, e pode apresentar até aproximadamente 10 μm , conforme mostra a Figura 13.

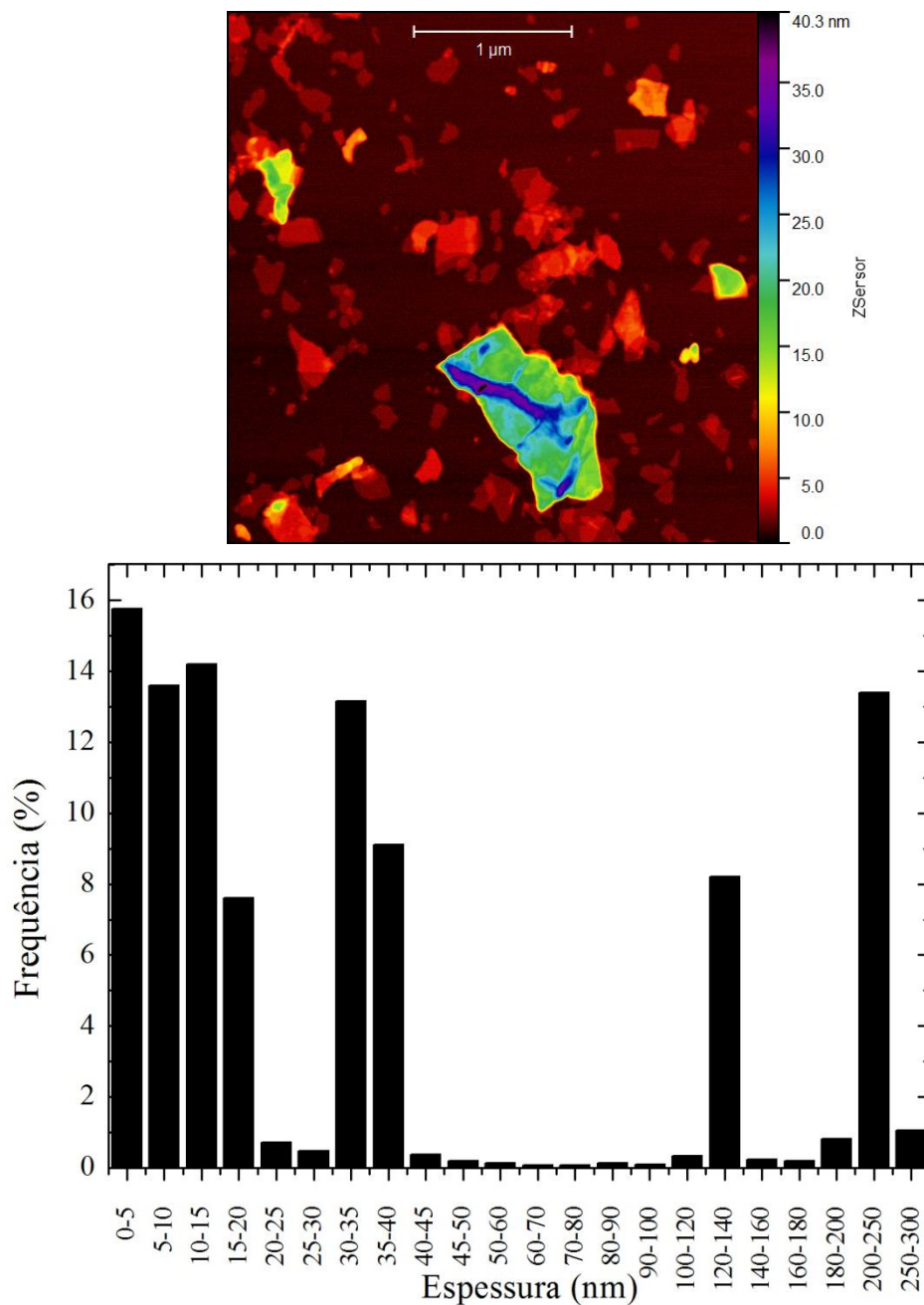


Figura 36: Imagem do m-GO sintetizado, obtida através da técnica de AFM, e histograma da dispersão de tamanhos das partículas.

Observa-se que a espessura das partículas varia bastante, porém concentra-se majoritariamente no intervalo de 0-40 nm. A partir deste resultado constata-se que foi obtida uma mistura de GO e m-GO, como também encontrado na literatura, através do mesmo método de síntese, já que o GO monocamada tem aproximadamente 1 nm de espessura (ALAM, SHARMA e KUMAR, 2017).

A Figura 37 mostra o resultado da espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). É possível observar dois picos principais, o do carbono em aproximadamente 285 eV e o do oxigênio em aproximadamente 532 eV. Através do software XPS Casa foi possível calcular a quantidade de oxigênio e carbono do GO, obtendo-se um resultado de 14.21 %at de O e 85.79 %at de C. A quantidade de oxigênio está abaixo dos valores encontrados na literatura para o mesmo método de síntese (entre aproximadamente 16.01 e 16.89 %at) (GUERRERO-CONTRERAS e CABALLERO-BRIONES, 2015), o que pode ter influenciado negativamente na efetividade do processo de esfoliação da partícula.

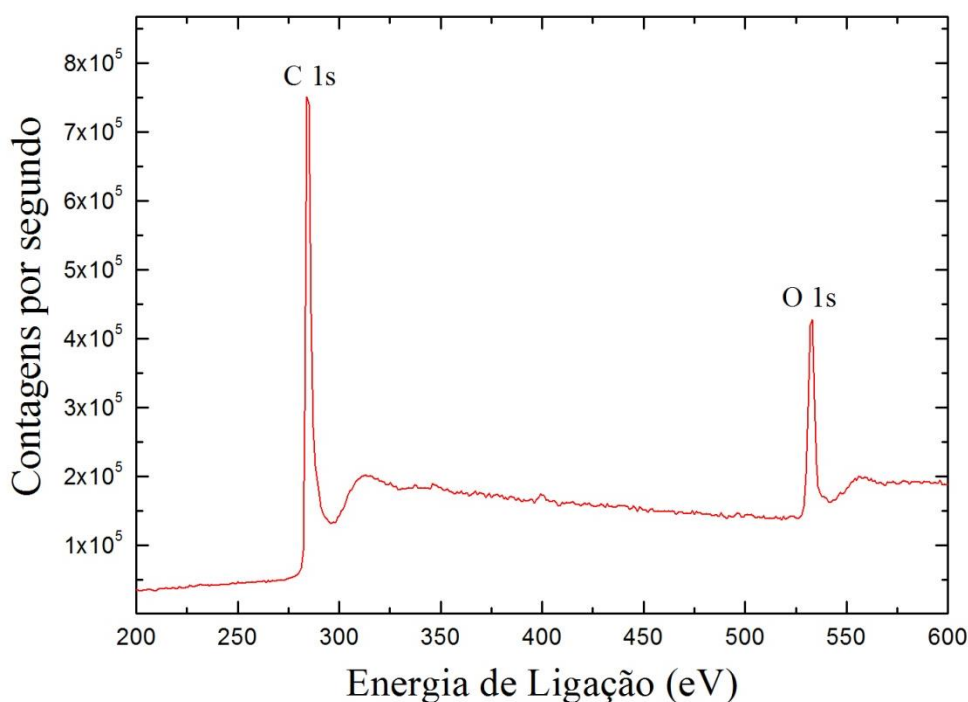


Figura 37: Espectro de XPS do GO, evidenciando os picos referentes ao carbono e ao oxigênio.

5.2 Caracterização dos nanocompósitos

5.2.1 Microscopia Óptica

A Figura 36 apresenta as imagens obtidas através de microscópio óptico para todos os nanocompósitos processados, com aumento de 200x.

É possível observar que durante o processamento houve certa aglomeração das partículas, visível pelo tamanho das mesmas, se comparado ao que foi observado diretamente da suspensão com a técnica de AFM. Esta aglomeração aumentou com o aumento da concentração de m-GO. Observa-se um tamanho de partícula variando aproximadamente entre 3,5-17,8 μm para 0,1%, 3,5-25 μm para 0,3%, e 3,5-28,5 μm para 0,5% de m-GO. Apesar deste efeito, estudos anteriores realizados pelo grupo comprovam que o processo de inserção do m-GO na matriz a partir de uma suspensão aquosa garante uma menor aglomeração do que se for utilizado um método de deposição sólida (MUÑOZ, DE OLIVEIRA, *et al.*, 2018). No entanto, este é o primeiro estudo para este tipo de polímero, e uma melhor otimização é necessária.

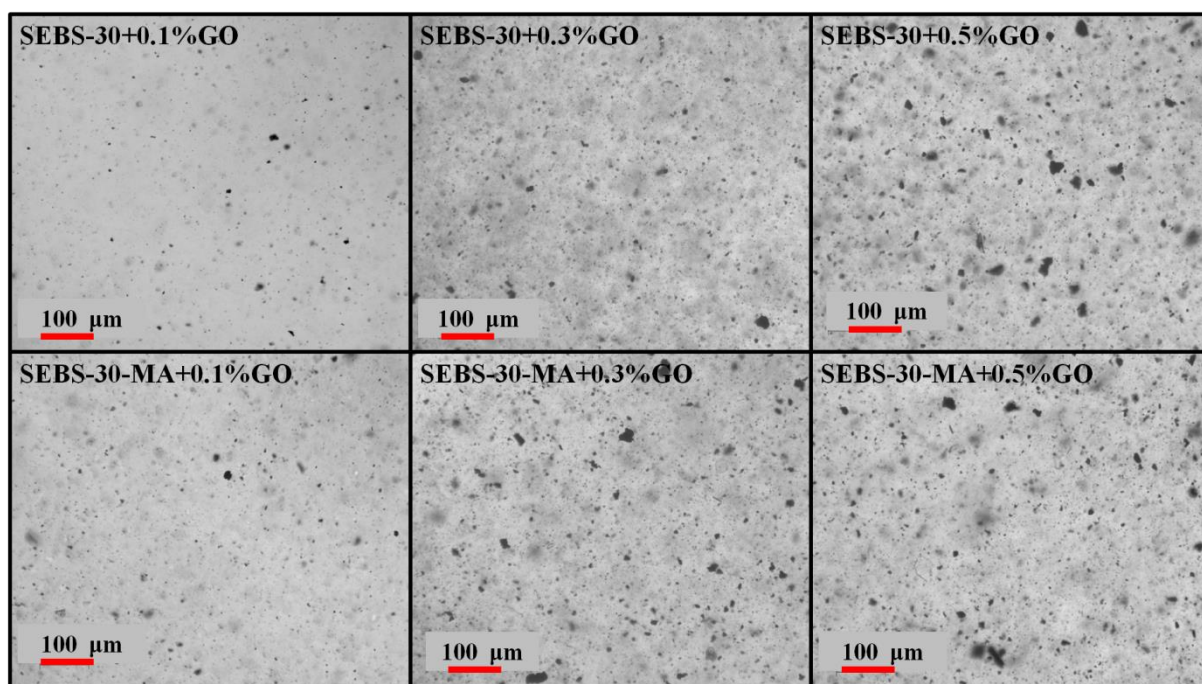


Figura 38: Imagens de microscopia óptica obtidas pra todos os nanocompósitos processados (aumento: 200x).

5.2.2 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Visando uma análise morfológica tanto dos copolímeros processados como dos nanocompósitos, foram realizados ensaios de SAXS. Os testes foram

conduzidos nas fitas extrudadas, em três direções (x,y e z), conforme ilustrado na Figura 28.

A Figura 37 apresenta as imagens bidimensionais de SAXS, do copolímero SEBS-30 extrudado, e seus nanocompósitos com diferentes teores de óxido de grafeno (0.1, 0.3 e 0.5% em massa). Observa-se um comportamento geral de anisotropia e alinhamento preferencial dos cilindros de PS, paralelamente ao eixo x, ou seja, a direção do fluxo de processamento por extrusão. Já foi observado anteriormente que estas estruturas apresentam grande estabilidade, de modo que as morfologias não se alteram, mesmo sob altas temperaturas, o que é importante neste caso, já que os ensaios reológicos foram conduzidos a 200 °C (CARASTAN, AMURIN, *et al.*, 2012).

As imagens obtidas na direção x evidenciam o arranjo hexagonal dos cilindros de PS de maneira quase “monocristalina”, como observado em outros estudos envolvendo argila (AMURIN, 2014) (CARASTAN, AMURIN, *et al.*, 2012). O copolímero SEBS-30-MA (Figura 38) apresenta um comportamento bastante similar, com a diferença de que fica um pouco mais evidente o arranjo hexagonal.

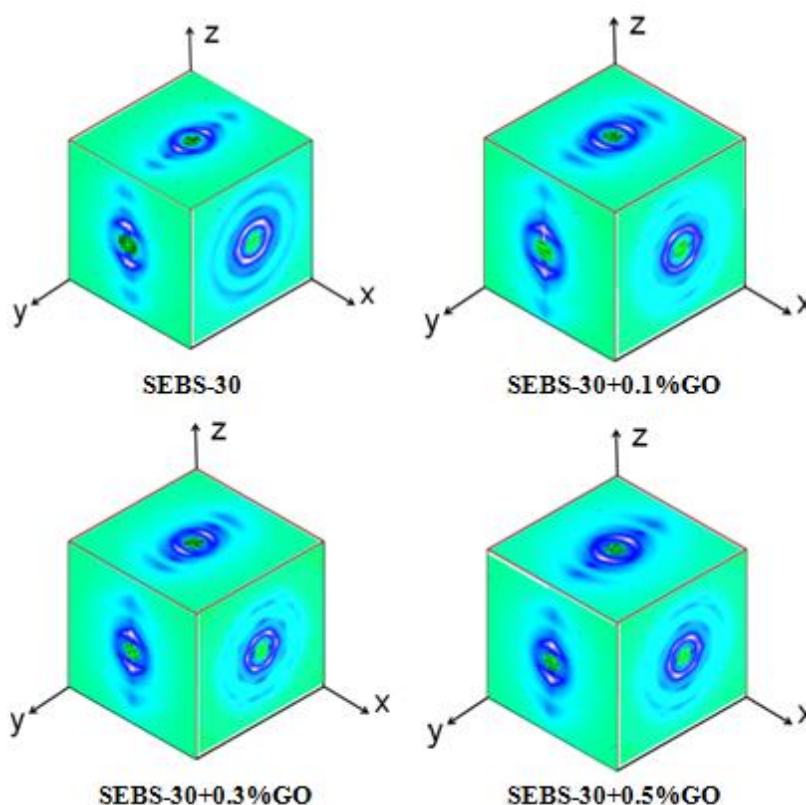


Figura 39: Imagens bidimensionais de SAXS nas direções x,y e z, para o polímero extrudado SEBS-30 e seus nanocompósitos.

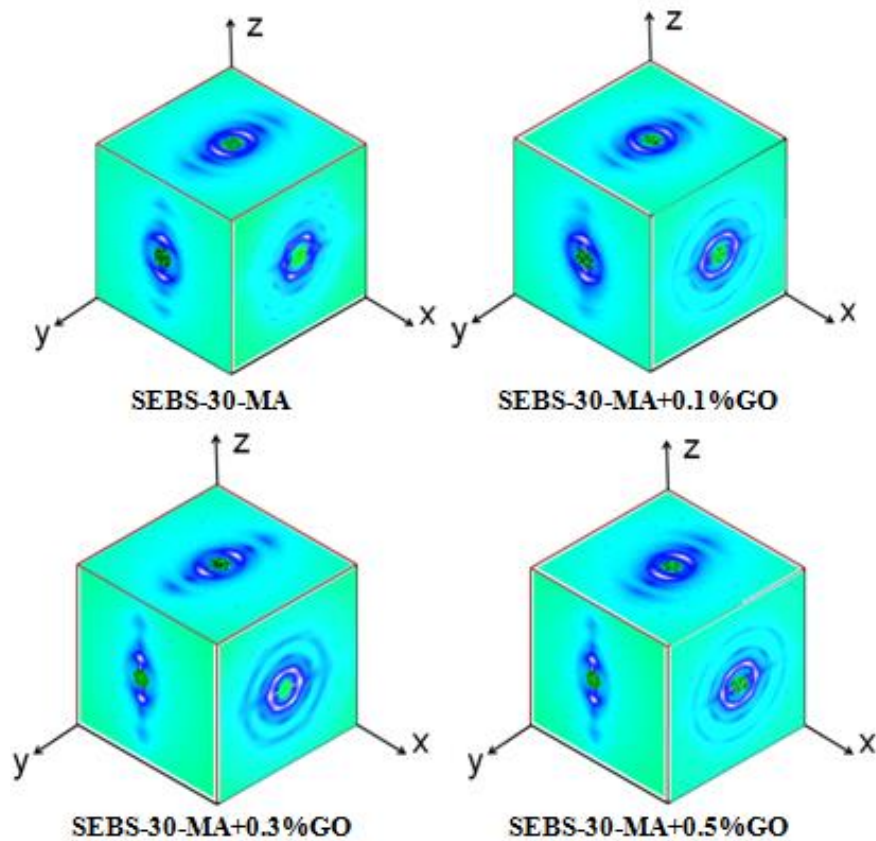


Figura 40: Imagens bidimensionais de SAXS nas direções x,y e z, para o polímero extrudado SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.

Na Figura 39 são mostradas as curvas de varredura azimutal (0-180°), advindas da análise das imagens de SAXS na direção z das fitas. A região mostrada nos gráficos refere-se ao plano (100), ou seja, o pico de primeira ordem. A partir destas curvas é possível analisar a intensidade do alinhamento dos cilindros de PS nas amostras. Observa-se na Tabela 4 que o parâmetro de ordem aumenta com a adição das partículas, o que também evidencia a contribuição no alinhamento dos cilindros de PS. Outro efeito também observado é um singelo alargamento dos picos o que pode ocorrer devido ao espalhamento das partículas.

De acordo com o parâmetro de ordem a tendência é haver um maior alinhamento dos cilindros de PS com a adição do GO, como observado para o outro copolímero. O MA demonstra auxiliar no alinhamento do material, apresentando parâmetros de ordem mais próximos de 1.

Tabela 4: Posição dos picos de primeira ordem e parâmetros de ordem calculados para os copolímeros e seus nanocompósitos, a partir das curvas azimutais de SAXS.

Amostra	Parâmetro de ordem
SEBS-30	0,276
SEBS-30+0.1% GO	0,366
SEBS-30+0.3% GO	0,329
SEBS-30+0.5% GO	0,331
SEBS-30-MA	0,397
SEBS-30-MA+0.1% GO	0,363
SEBS-30-MA+0.3% GO	0,675
SEBS-30-MA+0.5% GO	0,430

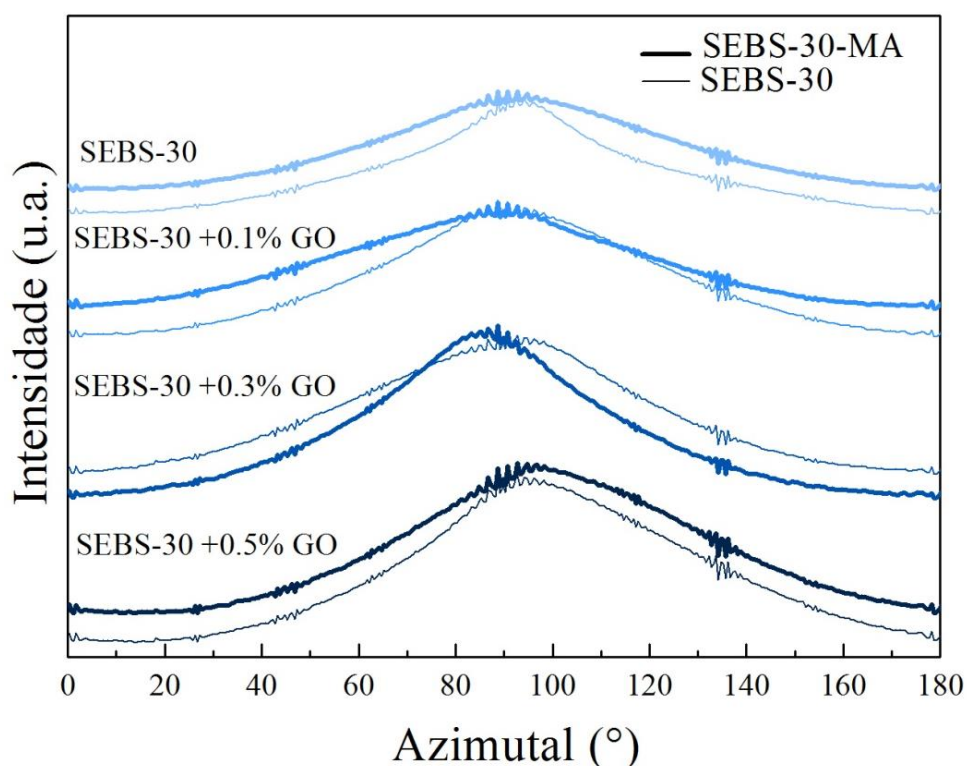


Figura 41: Curvas azimutais referentes ao sinal de SAXS obtido na direção z, para os copolímeros extrudados (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e os respectivos nanocompósitos com diferentes concentrações de GO (0.1, 0.3 e 0.5% em massa).

A Figura 40 mostra as curvas de SAXS unidimensionais de todas as amostras na direção z, obtidas a partir das imagens nos intervalos de 70-110° (a) e -20 – 20° (b). A partir das curvas obtidas na direção vertical, de 70 a 110°, é possível

identificar a estrutura cilíndrica em arranjo hexagonal em todas as amostras, já que as curvas possuem uma sequência de picos cujas posições apresentam-se em razões de q^* , $q^*\sqrt{3}$, $q^*\sqrt{7}$ e $q^*\sqrt{9}$, referentes às distâncias dos planos (10), (20), (11), (21) e (30) respectivamente, o que é característico desta morfologia. A estrutura dos copolímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA aparenta ser similar, porém o segundo resultou em picos mais estreitos, indicando uma maior organização dos cilindros de PS em um arranjo hexagonal “monocristalino”. Com a imagem (b) verifica-se a anisotropia do material.

Pode-se dizer que a presença do anidrido maleico no copolímero SEBS-30 interfere de modo a facilitar a organização hexagonal dos cilindros de PS. Em trabalhos anteriores observou-se que o mesmo se encontra enxertado nos domínios de PEB, interferindo na segregação dos domínios (AMURIN, 2014). O que se obteve, no entanto, foi um efeito contrário, no qual a presença do anidrido maleico interferiu negativamente na organização dos cilindros de PS, em nanocompósitos de SEBS e argila. Dessa maneira, o papel do MA nos nanocompósitos requer um estudo mais aprofundado.

A partir da posição dos picos primários nas curvas radiais (q^*) foi possível calcular a distância entre os planos (10) ($d_{(10)}$) (Tabela 5), representada na Figura 41, assim como a distância entre os centros dos cilindros de PS (D_C), utilizando-se as equações 15 e 16, respectivamente.

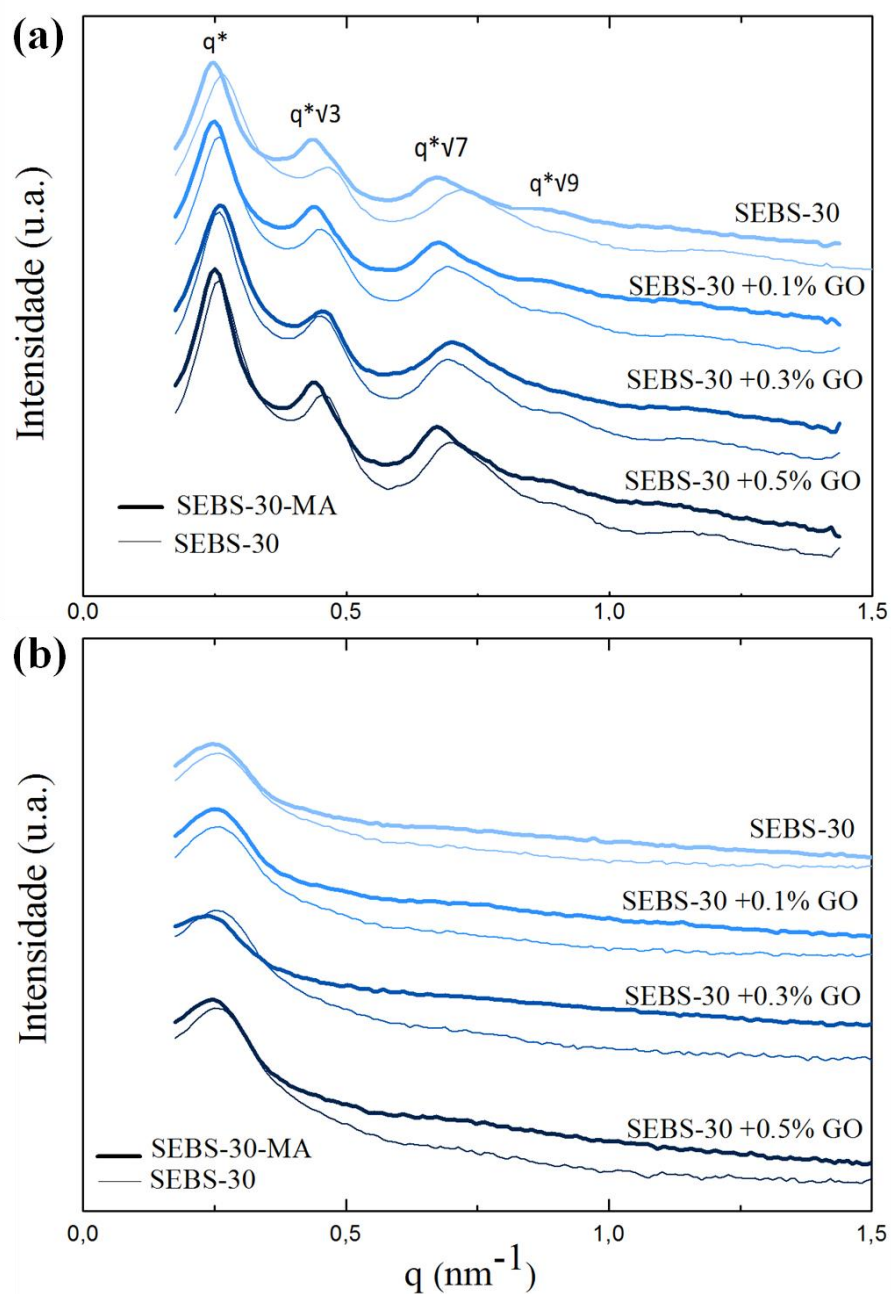


Figura 42: Curvas unidimensionais de SAXS obtidas na direção z nos intervalos (a) 70-110° e (b) -20-20° para os copolímeros extrudados (SEBS-30 e SEBS-30-MA) e os respectivos nanocompósitos com diferentes concentrações de GO (0.1, 0.3 e 0.5% em massa).

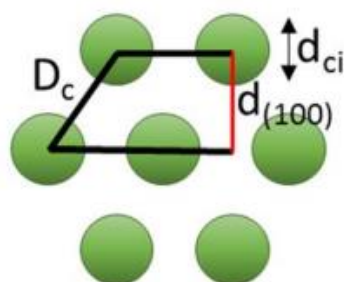


Figura 43: Esquema representativo da disposição dos cilindros de PS no material (AMURIN, 2014).

$$d_{(10)} = \frac{2\pi}{q^*} \quad (15)$$

$$D_c = \frac{d_{(10)}}{\cos 30^\circ} \quad (16)$$

Observa-se um discreto aumento na distância entre os planos (10), com a incorporação e aumento do teor de GO nos materiais, acompanhado de um aumento na distância entre os cilindros. Possivelmente esse aumento deve-se ao posicionamento das partículas entre os cilindros, distanciando os mesmos, e diminuindo sua organização hexagonal, como já foi observado.

Tabela 5: Parâmetros calculados para a estrutura cilíndrica das amostras, de acordo com a curva radial de SAXS.

Polímero	q^* (nm ⁻¹)	$d_{(10)}$ (nm)	D_c (nm)
SEBS-30	0,265	23,7	27,4
SEBS-30+0.1%GO	0,259	24,2	28,0
SEBS-30+0.3%GO	0,258	24,3	28,1
SEBS-30+0.5%GO	0,258	24,3	28,1
SEBS-30-MA	0,247	25,4	29,4
SEBS-30-MA+0.1%GO	0,249	25,2	29,1
SEBS-30-MA+0.3%GO	0,259	24,2	27,9
SEBS-30-MA+0.5%GO	0,251	25,1	28,9

5.2.3 Reologia de Cisalhamento Oscilatório em Pequenas Amplitudes (SAOS)

Foram conduzidos ensaios de SAOS em uma temperatura de 200 °C, para que fosse possível o estudo da influência da incorporação de GO no comportamento viscoelástico dos copolímeros em bloco SEBS-30 e SEBS-30-MA. As Figuras 42 e 43 apresentam os módulos de armazenamento (G') e de perda (G''), para os dois tipos de copolímeros e seus nanocompósitos, respectivamente.

Pode-se notar que o perfil das curvas de ambos os módulos é mantido com a adição e aumento do teor de GO, principalmente em altas frequências. A inclinação das curvas G' em baixas frequências indica um comportamento característico de estruturas cilíndricas orientadas aleatoriamente, como mostrado na Figura 18. Além disso, observa-se que com a adição e aumento do teor de m-GO os valores do módulo de armazenamento são mais elevados. Isso pode indicar uma boa afinidade entre a matriz polimérica e as partículas. Este efeito foi observado em estudos anteriores envolvendo nanocompósitos de SEBS e argila (AMURIN, 2014), porém neste caso não ocorre a formação de uma rede de percolação, já que não é observada a formação de um platô (ABRAHAM, SHAKIRA, *et al.*, 2017), provavelmente devido à baixa quantidade de partículas utilizada. É possível observar também um aumento da viscosidade, diretamente relacionado à adição e aumento do teor de m-GO no copolímero, que é mais evidente em baixas frequências.

O copolímero e seus nanocompósitos na presença de MA apresentam um formato de curva de G' e G'' bem similar ao que foi obtido sem o compatibilizante, apenas observa-se uma leve diminuição dos módulos G' e G'' , o que já era esperado, por seu efeito plastificante (AMURIN, 2014) (CLASEN, MÜLLER e PIRES, 2015). Também foi observada uma tendência ao aumento do G' em baixas frequências com a adição do m-GO, assim como um aumento na viscosidade do material.

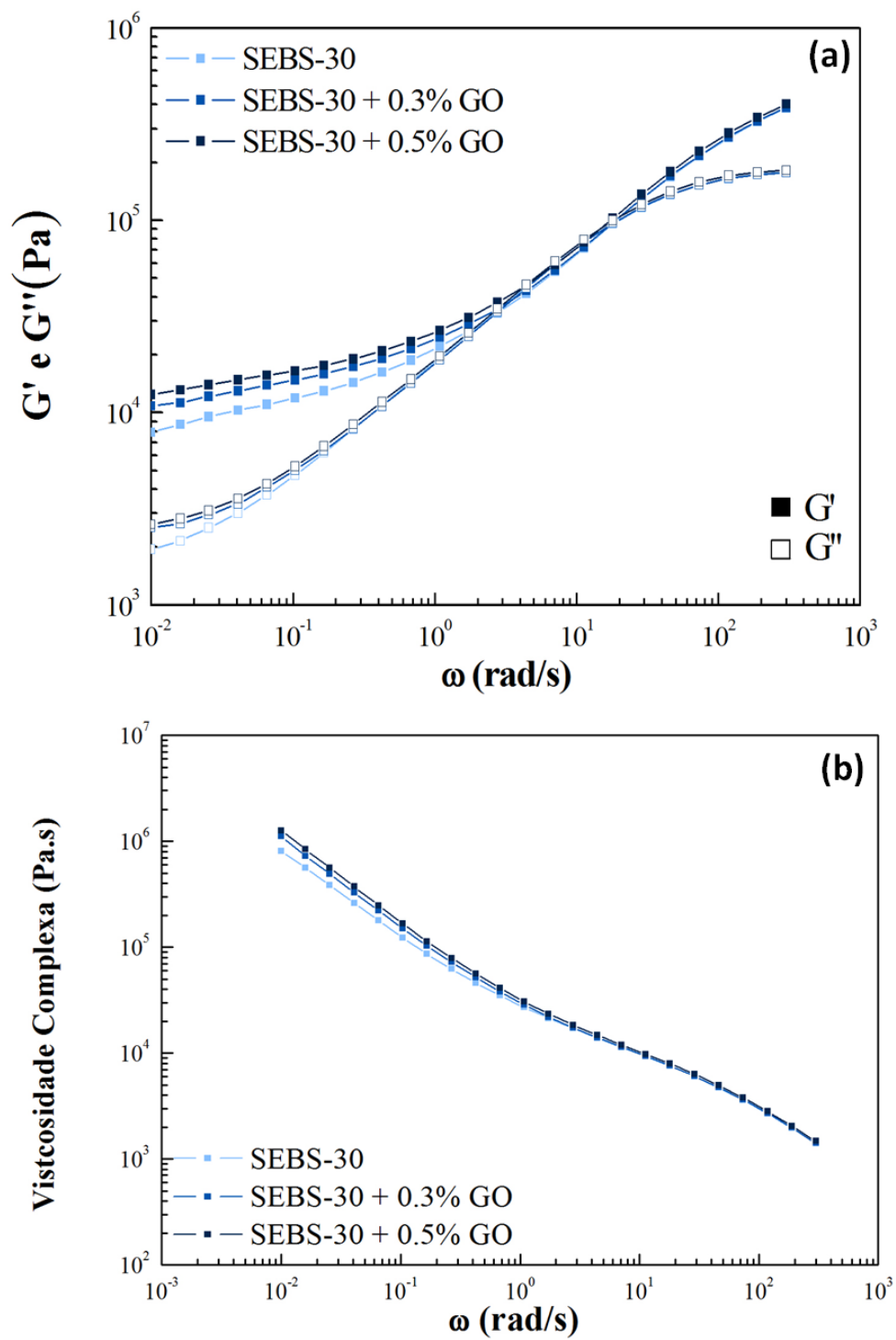


Figura 44: Variação dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com a alteração da frequência angular em ensaios de SAOS, para o copolímero SEBS-30 e seus nanocompósitos.

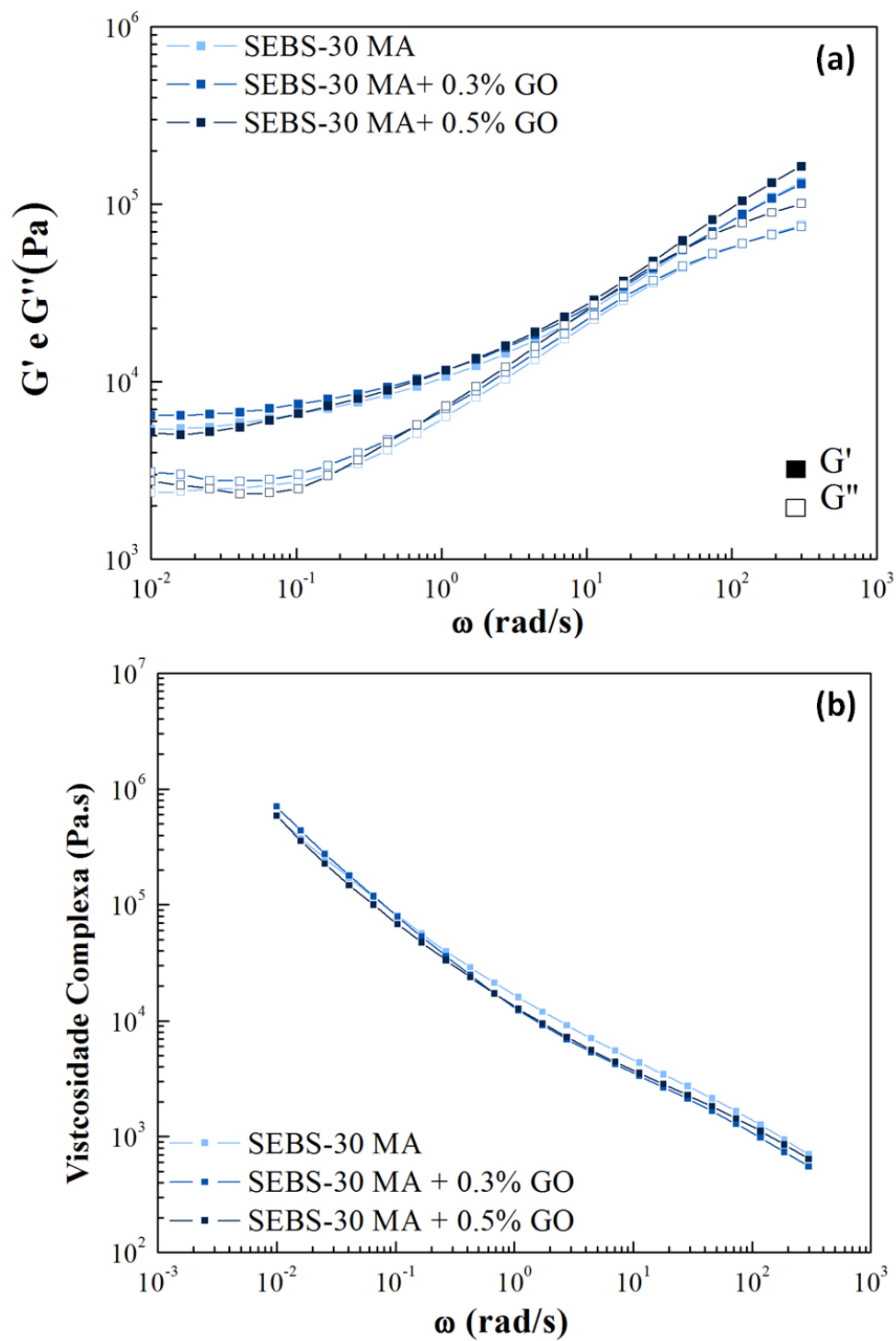


Figura 45: Variação dos módulos de armazenamento (G') e perda (G'') com a alteração da frequência angular em ensaios de SAOS, para o copolímero SEBS-30-MA e seus nanocompósitos.

5.2.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Através da análise de DMA as propriedades viscoelásticas das amostras foram exploradas, abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) da fase PEB, e entre as T_g s das fases PEB e PS. Isso foi feito para as direções transversal (T) e longitudinal (L) das fitas extrudadas (Figuras 44 e 45). As curvas do coeficiente de amortecimento ($\tan\delta$) apresentam dois picos, os quais estão relacionados com as T_g s das fases PEB (pico da esquerda) e PS (pico da direita), cujos valores estão contidos nas Tabelas 6 e 7. Para a direção longitudinal os dois picos são bem definidos, enquanto na direção transversal apenas o pico referente à fase PEB é definido, enquanto o da fase PS é bem menos pronunciado.

Observa-se que as temperaturas características (Tabelas 6 e 7) tendem a diminuir levemente com a adição e aumento do teor de GO, para ambas as direções, um comportamento contrário ao que era esperado, e o que foi encontrado na literatura (KRITIKOS e KARATASOS, 2017). Isso pode ter ocorrido devido a uma baixa interação na interface entre a matriz e a partícula, provavelmente relacionada ao modo como o m-GO foi inserido na matriz, através da extrusão. A literatura reporta que não são observadas mudanças na T_g quando o nanocompósito é sintetizado via um processo físico. Em contraste, processos químicos como a polimerização *in-situ*, ou uma modificação química das partículas demonstram aumentar significativamente a T_g do polímero. Esta diferença foi atribuída às interações na interface entre a matriz e as partículas, já que um processo físico normalmente não garante uma interação efetiva, como ligações covalentes, por exemplo, possivelmente garantiria uma melhor interação, de um consequente aumento das T_g s (LIAO, AOYAMA, *et al.*, 2014).

Outro ponto observado na literatura, é que a dispersão do GO a partir de uma suspensão aquosa em uma matriz polimérica solúvel em água também resultou em um aumento da T_g , mesmo não envolvendo reações químicas. Isso porque se formam ligações de hidrogênio entre as partículas e a matriz polimérica. No entanto, o copolímero utilizado neste trabalho é insolúvel em água, por conta de sua estrutura hidrofóbica, e não seria possível a formação de tais ligações. Este fator pode explicar o comportamento observado (LIAO, 2012) (GROHENS, HAMON, *et al.*, 2002) (RITTIGSTEIN e TORKELOSON, 2006).

Observa-se a leve formação de um "ombro" próximo à temperatura de 80 °C, somente para as amostras na direção transversal (Figuras 44 e 45). Este comportamento pode ter relação com o fenômeno de relaxamento molecular da fase PEB. Isso porque na direção transversal o comportamento dinâmico-mecânico sofre uma influência bem menos pronunciada da fase rígida (PS), enquanto aumenta ao máximo a influência do relaxamento da fase borrachosa (PEB).

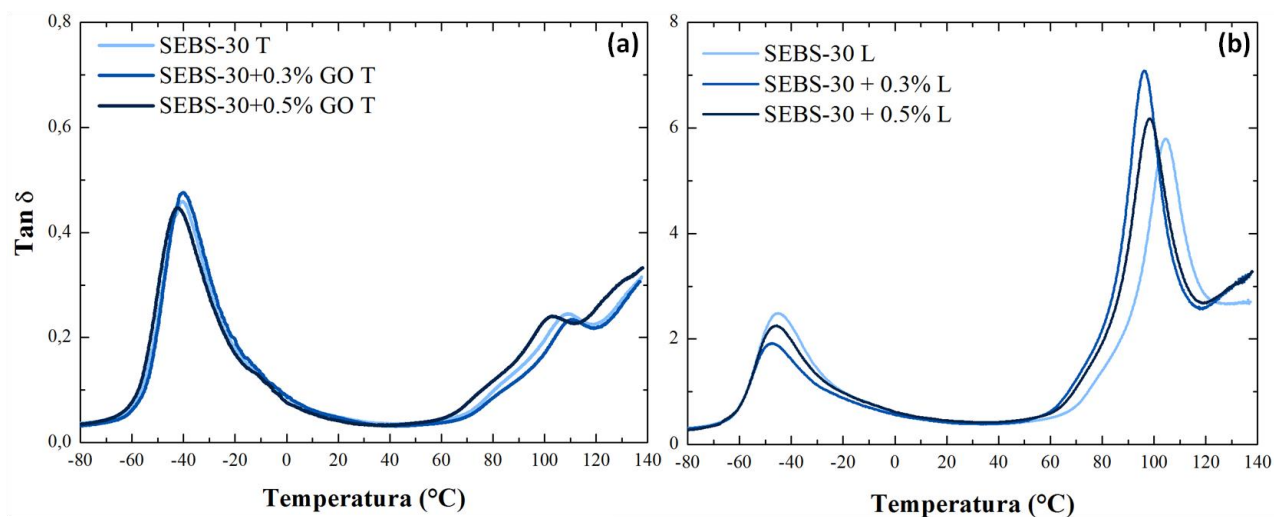


Figura 46: Curva do fator de perda ($\tan \delta$) x temperatura para o SEBS-30 e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.

Tabela 6: Temperaturas de transição vítrea (T_g) das fases PEB e PS das amostras e SEBS-30 e seus nanocompósitos, obtidas através de ensaios de DMA nas direções transversal e longitudinal.

Amostra	Temperatura (°C)	
	Fase PEB	Fase PS
Transversal		
SEBS-30	-40,60	108,40
SEBS-30+0,3% GO	-40,52	110,42
SEBS-30+0,5% GO	-42,64	102,52
Longitudinal		
SEBS-30	-45,37	104,52
SEBS-30+0,3% GO	-46,09	96,27
SEBS-30+0,5% GO	-47,83	98,30

O mesmo comportamento é observado para as amostras que contêm MA, o que pode sinalizar que a presença do compatibilizante não foi efetiva de modo a garantir uma interação ideal entre as partículas e a matriz.

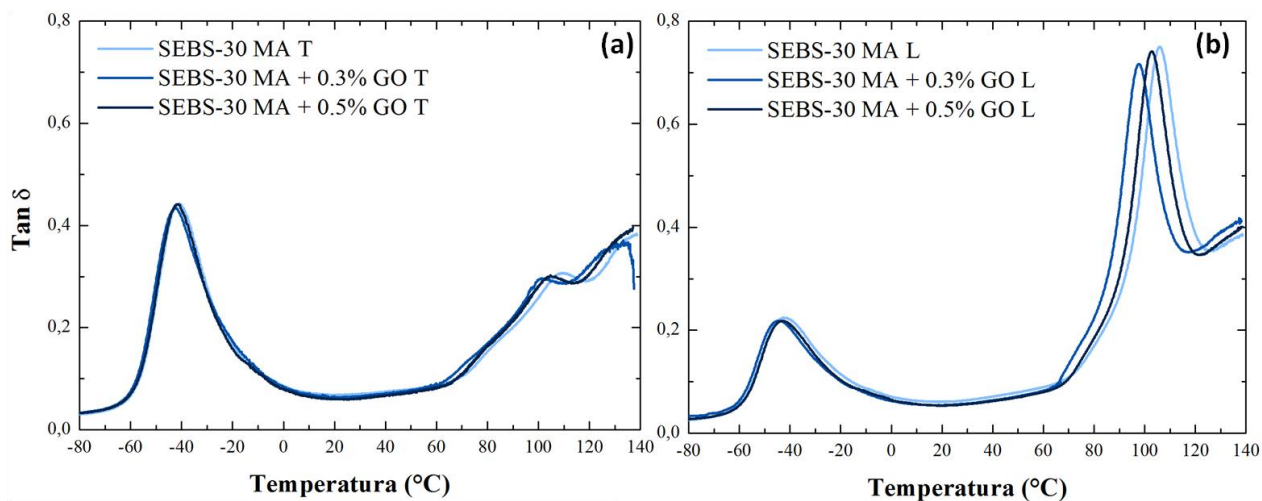


Figura 47: Curva do fator de perda ($\tan\delta$) x temperatura para o SEBS-30-MA e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.

Tabela 7: Temperaturas de transição vítrea (T_g) das fases PEB e PS das amostras e SEBS-30-MA e seus nanocompósitos, obtidas através de ensaios de DMA nas direções transversal e longitudinal.

Amostra	Temperatura (°C)	
	Fase PEB	Fase PS
Transversal		
SEBS-30 MA	-41,67	108,85
SEBS-30 MA+0,3% GO	-42,96	101,09
SEBS-30 MA+0,5% GO	-41,98	104,32
Longitudinal		
SEBS-30 MA	-43,30	105,79
SEBS-30 MA+0,3% GO	-45,19	97,71
SEBS-30 MA+0,5% GO	-43,65	102,77

As Figuras 46 e 47 apresentam as curvas de módulo de armazenamento (E') em função da temperatura dos copolímeros SEBS-30 e SEBS30-MA e seus

respectivos nanocompósitos, para ambas as direções (T e L). O comportamento da curva é tal que os valores de E' diminuem com o aumento da temperatura, o que pode ser explicado pelo aumento do movimento das cadeias poliméricas, com a influência da temperatura. As curvas longitudinais e transversais apresentam uma visível diferença, corroborando o que já era esperado, que as propriedades dinâmico mecânicas dos copolímeros em bloco são influenciadas pela orientação dos domínios.

As curvas longitudinais mostram uma queda acentuada no valor de E' em aproximadamente $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura próxima da transição vítrea da fase PEB, além de outra queda próximo de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente à transição vítrea da fase PS. Já na direção transversal observa-se que os valores de E' são menores do que o que é observado na direção longitudinal, o que provavelmente se deve à fase PS ser pouco influente na resposta viscoelástica. No geral, a presença do m-GO demonstrou influenciar de modo a aumentar de modo singelo o valor de E' , comportamento similar ao que foi obtido para nanocompósitos utilizando argila, porém em menores intensidades.

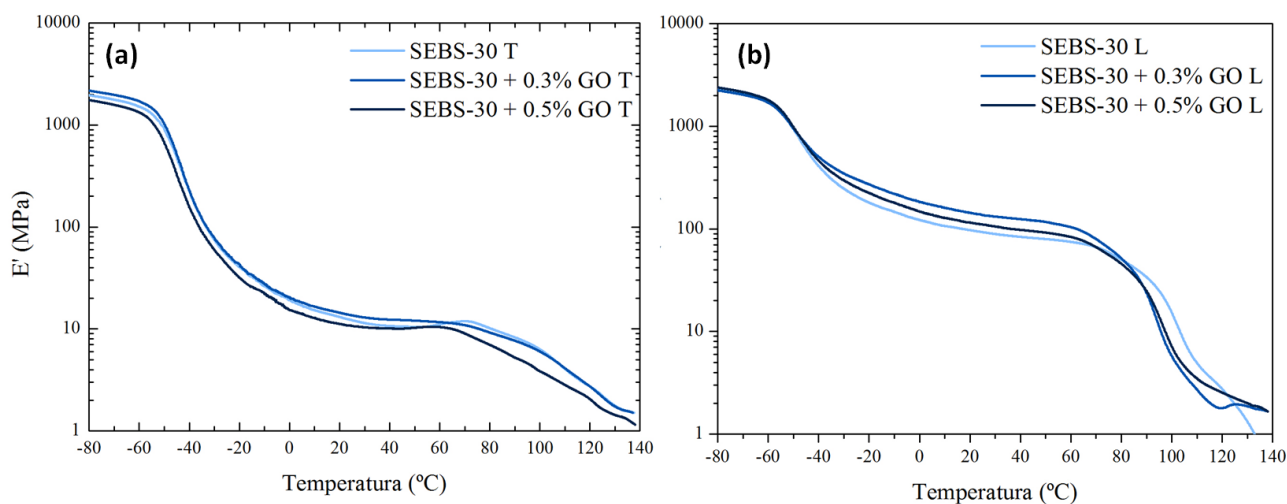


Figura 48: Curvas do módulo de armazenamento (E') x temperatura para o SEBS-30 e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.

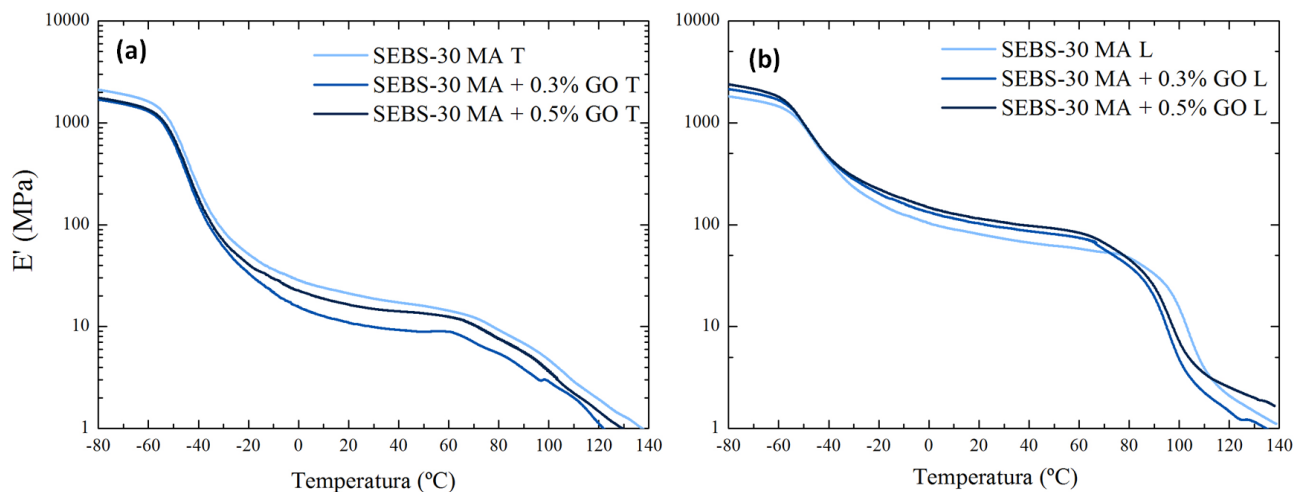


Figura 49: Curvas do módulo de armazenamento (E') x temperatura para o SEBS-30-MA e seus nanocompósitos obtidas através de ensaios de DMA nas direções (a) transversal (T) e (b) longitudinal (L) das fitas.

5.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas para todas as amostras, para analisar possíveis efeitos da incorporação do GO na temperatura de degradação do material. A Figura 48 mostra as curvas da variação do percentual de massa com o aumento da temperatura, apenas para algumas amostras, já que o comportamento não varia significativamente.

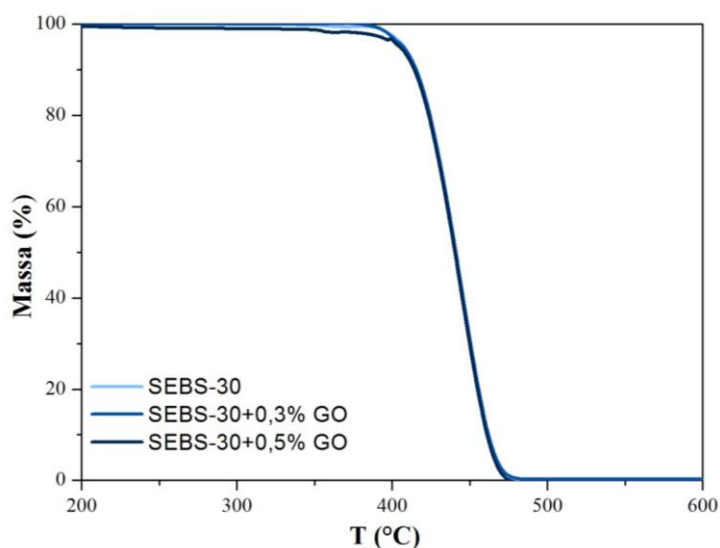


Figura 50: Curvas de TGA obtidas para o copolímero e seus nanocompósitos.

A partir das curvas obtidas foi possível encontrar as temperaturas de início de degradação T_i (5% de perda de massa) e de máxima degradação $T_{m\acute{a}x}$, ambas apresentadas na Tabela 8. De acordo as T_i obtidas, não é possível observar nenhuma influência significativa da incorporação do óxido de grafeno nos polímeros SEBS-30 e SEBS-30-MA, já que as temperaturas de início de degradação são muito próximas e não seguem nenhum padrão visível. Possivelmente os teores de GO nos nanocompósitos são baixos o suficiente para que não haja diferenças nas temperaturas características.

Tabela 8: Temperaturas de início de degradação (T_i) e degradação máxima ($T_{m\acute{a}x}$) calculadas a partir da curva das curvas de TGA e DTG.

Polímero	T_i (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
SEBS-30	407,7	447,5
SEBS-30+0.3%GO	407,4	445,3
SEBS-30+0.5%GO	405,0	443,6
SEBS-30-MA	405,2	449,4
SEBS-30-MA+0.3%GO	406,1	448,8
SEBS-30-MA+0.5%GO	407,4	451,7

Comparando os dois tipos de polímeros, pode-se considerar que a degradação se inicia em aproximadamente $T_i = 408$ °C para o SEBS-30, e aproximadamente $T_i = 405$ °C para o SEBS-30-MA, ou seja, a presença do anidrido maleico diminui a estabilidade térmica do copolímero, o que coincide com o que foi observado na literatura (BHUYAN e DASS, 1989).

6. Conclusões e Trabalhos Futuros

Foi possível sintetizar de modo satisfatório o m-GO através do método Hummers modificado, porém a quantidade de oxigênio demonstrou-se abaixo da encontrada na literatura, o que pode ter afetado negativamente o processo de esfoliação. É interessante que seja realizado um estudo sistemático acerca dos parâmetros de síntese através do método Hummers modificado, visando alcançar um maior grau de esfoliação da partícula.

A incorporação do m-GO na matriz polimérica através do método de extrusão demonstrou-se satisfatória, porém algumas modificações são necessárias para a obtenção de amostras mais homogêneas, já que esta foi uma das dificuldades enfrentadas. Houve outros desafios, como a leve formação de bolhas nas fitas extrudadas, além de uma leve aglomeração das partículas durante a incorporação. Uma sugestão seria a incorporação do m-GO a partir do pó, através do processo de *dry coating*. Como o SEBS-30 utilizado é em pó, essa poderia ser uma estratégia interessante.

Apesar de ter sido observado pelo grupo que para outros tipos de polímeros as quantidades de m-GO incorporadas neste trabalho (0.1, 0.3 e 0.5 % em massa) influenciaram consideravelmente as propriedades, este não foi o caso do SEBS-30, já que as propriedades praticamente não sofreram alterações. Provavelmente, devido a sua estrutura diferenciada e o fato de os cilindros de PS serem rígidos, o comportamento desse copolímero sobressaia, ocultando a contribuição do m-GO. Neste caso seria interessante a realização de novos estudos com concentrações maiores de m-GO. Outra sugestão seria testar um dos métodos citados de seleção das partículas por tamanho, para que fosse utilizado o GO, o que possivelmente contribuiria nas propriedades finais do nanocompósito.

A presença do MA não demonstrou grande influência na dispersão e compatibilização das partículas na matriz. Para estudos futuros, é interessante a funcionalização das partículas, de modo a garantir uma melhor interação com a matriz.

7. Bibliografia

- ABRAHAM, J. et al. Rheological Percolation in Thermoplastic Polymer Nanocomposites. **Rheol: open access**, v. 1, p. 1-15, 2017.
- ADHIKARI, R.; MICHLER, G. H. Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. **Prog. Polym. Sci**, v. 29, p. 949-986, 2004.
- ADHIKARI, R.; MICHLER, G. H. Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. **Prog. Polym. Sci**, v. 29, p. 949-986, 2004.
- AHMAD, R. T. M. et al. Guided Electro-Optical Switching of Small Graphene Oxide Particles by Larger Ones in Aqueous Dispersion. **Langmuir**, v. 32, p. 13458–13463, 2016.
- AHO, J. et al. Rheology as a tool for evaluation of melt processability of innovative dosage forms. **International Journal of Pharmaceutics**, October 2015. 623-642.
- ALAM, S. N.; SHARMA, N.; KUMAR, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). **SCIRP**, v. 6, p. 1-18, 2017.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, March 2000. 1-63.
- ALLAEDINI, G. et al. Optical investigation of reduced graphene oxide and reduced graphene oxide/CNTs grown via simple CVD method. **Synthetic Metals**, October 2016. 72-77.
- AMBROSI, A.; PUMERA, M. Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications. **Chemistry**, October 2015. 153–159.
- AMURIN, L. G. **O Estudo do Comportamento Reológico de Nanocompósitos de Copolímeros em Bloco contendo Nanocargas**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2014.
- AMURIN, L. G.; CARASTAN, D. J.; DEMARQUETTEA, N. R. Morphological evolution of block copolymer nanocomposites submitted to extensional flows. **Journal of Rheology**, December 2016. 175-189.
- AVELLA, M. et al. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 104, p. 3192-3200, 2007. ISSN 5.
- BAHAUDDIN, F. N.; AZIZ, M. The synthesis and characterization of graphene oxide in polystyrene-ethylenebutylene-polystyrene. **eProceedings Chemistry 2**, June 2017. 57-62.
- BALLAUFF, M. SAXS and SANS studies of polymer colloids. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, May 2001. 132-139.
- BERA, M.; MAJI, P. K. Graphene-Based Polymer Nanocomposites: Materials for Future Revolution. **MOJ Poly. Sci**, v. 1, p. 94-97, 2017. ISSN 3.
- BOKOBZA, L.; BRUNEEL, J.-L.; COUZI, M. Raman Spectra of Carbon-Based Materials (from Graphite to Carbon Black) and of Some Silicone Composites. **C, Cedex**, v. 1, p. 77-94, 2015.
- BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, May 1859. 249-259.

BUCHSTEINER, A.; LERF, A.; PIEPER, J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. **The Journal of Physical Chemistry B**, November 2006. 22328-22338.

CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: an Introduction**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

CARASTAN, D. J. **Obtenção e Caracterização Reológica de Nanocompósitos de Polímeros Estirênicos**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

CARASTAN, D. J. et al. Clay-containing block copolymer nanocomposites with aligned morphology prepared by extrusion. **Polymer International**, 21 December 2012.

CHEN, J. et al. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, November 2013. 225-229.

CHEN, J. et al. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. **Carbon**, January 2015. 826-834.

CHEN, J. et al. Size Fractionation of Graphene Oxide Sheets via Filtration through Track-Etched Membranes. **Adv. Mater.**, v. 27, p. 3654-3660, 2015.

CHERUKU, R.; BHASKARAM, D. S.; GOVINDARAJ, G. Variable range hopping and relaxation mechanism in graphene oxide sheets containing sp^3 hybridization induced localization. **J. Mater. Sci.**, v. 29, p. 9663-9672, 2018.

CHOI, S.; LEE, K. M.; HAN, C. D. Effects of Triblock Copolymer Architecture and the Degree of Functionalization on the Organoclay Dispersion and Rheology of Nanocomposites. **Macromolecules**, August 2004. 7649-7662.

CHOI, W.; LEE, J.-W. **Graphene: Synthesis and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2012.

CLASEN, S.; MÜLLER, C. M. O.; PIRES, A. T. N. Maleic Anhydride as a Compatibilizer and Plasticizer in TPS/PLA Blends. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, p. 1583-1590, 2015. ISSN 8.

CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials and Colloidal Solutions. **Materials Research**, March 2002. 1-11.

DANG, T. T. et al. Superior dispersion of highly reduced graphene oxide in N,N-dimethylformamide. **Journal of Colloid and Interface Science**, June 2012. 91-96.

DAUD, M. et al. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: A review of recent progress in synthesis and applications. **Carbon**, August 2016. 241-252.

DAVIS, K. A.; MATYJASZEWSKI, K. ABC Triblock Copolymers Prepared Using Atom Transfer Radical Polymerization Techniques. **Macromolecules**, 27 February 2001. 2101-2107.

DIKIN, D. A. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Nature**, July 2007. 457-460.

DROBNY, J. G. **Handbook of Thermoplastic Elastomers**. Lowell: Elsevier Science, 2007.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide—Challenges for Synthetic Chemists. **Angewandte Chemie**, Weinheim, June 2014. 7720-7738.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, May 2000. 14095-14107.

FU, X.; QUTUBUDDIN, S. Polymer-clay nanocomposites: exfoliation of organophilic montmorillonite nanolayers in polystyrene. **Polymer**, 2001. 807-813.

GEHLEN, M. D.; ALMDAL, K.; BATES, F. S. Order-disorder transition: diblock versus triblock copolymers. **Macromolecules**, v. 25, p. 939-943, 1992.

GENG, H. et al. Size Fractionation of Graphene Oxide Nanosheets via Controlled Directional Freezing. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 139, p. 12517-12523, 2017.

GHOSH, S.; KHASTGIR, D.; BHOWMICK, A. K. Phase modification of SEBS block copolymer by different additives and its effect on morphology, mechanical and dynamic mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, March 1998. 2015 - 2025.

GIACOMELLI, F. C. **Estruturação e comportamento físico-químico de sistemas coloidais sob efeito de campo elétrico externo como perspectiva para a ciência macromolecular**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

GINDY, M. E.; PRUD'HOMME, R. K.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z. Phase behavior and structure formation in linear multiblock copolymer solutions by Monte Carlo simulation. **The Journal of Chemical Physics**, 15 March 2008. 164906.

GRAF, D. et al. Spatially Resolved Raman Spectroscopy of Single and Few-Layer Graphene. **Nano Lett.**, v. 7, n. 2, p. 238-242, 2007.

GRAVERT, D. J.; JANDA, K. D. Bifunctional initiators for free radical polymerization of non-crosslinked block copolymers. **Tetrahedron Letters**, 19 March 1998. 1513-1516.

GROHENS, Y. et al. Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films. **Eur. Phys. J.**, v. 8, p. 217-224, 2002.

GUERRERO-CONTRERAS, J.; CABALLERO-BRIONES, F. Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. **Mater. Chem. Phys**, v. 153, p. 209-220, 2015.

GUO, H. et al. Preparation of Graphene Oxide-Based Hydrogels as Efficient Dye Adsorbents for Wastewater Treatment. **Nanoscale Research Letters**, June 2015. 272.

H., J. G. et al. Metal Oxide/Graphene Composites for Supercapacitive Electrode Materials. **Chemistry – An Asian Journal**, April 2016. 949-964.

HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S.; FLOUDAS, G. **Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties, and Applications**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2002.

HAMLEY, I. **The Physics of Block Copolymers**. Leeds: Oxford University Press, 1998.

HEA, H. et al. A new structural model for graphite oxide. **Chemical Physics Letters**, April 1998. 53-56.

HELFAND, E. Block Copolymer Theory. III. Statistical Mechanics of the Microdomain Structure. **Macromolecules**, New Jersey, 7 April 1975. 552–556.

HERMANS, J. J. et al. Quantitative evaluation of orientation in cellulose fibres from the X-ray fibre diagram. **Recl. Trav. Chim. Pays-Bas**, v. 65, p. 427-447, 1946. ISSN 6.

HIL, L. W. **Dynamic Mechanical Properties of Polymers**. [S.l.]: Coatings Consultant, 2000.

HOBBS, J. K.; REGISTER, R. A. Imaging Block Copolymer Crystallization in Real Time with the Atomic Force Microscope. **Macromolecules**, 21 December 2005. 703–710.

HÖLZER, S. et al. Deformation mechanisms in lamellar S-S/B-S triblock copolymers. **Eur. Polym. J.**, v. 49, p. 261-269, 2013.

HONEKER, C. C. et al. Perpendicular deformation of a near-single-crystal triblock copolymer with a cylindrical morphology. **Macromolecules**, v. 33, p. 9395-9406, 2000.

HONEKER, C. C. et al. Perpendicular deformation of a near-single-crystal triblock copolymer with a cylindrical morphology. **Macromolecules**, v. 33, p. 9395-9406, 2000.

HONEKER, C. C.; THOMAS, E. L. Perpendicular deformation of a near-single-crystal triblock copolymer with a cylindrical morphology. **Macromolecules**, v. 33, p. 9407-9471, 2000.

HOUQLNG, Z. et al. Applications of Terfenol-D in China. **J Alloys Compd.**, v. 258, p. 49-52, 1997.

HU, Y.; SONG, S.; LOPEZ-VALDIVIESO, A. Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation. **Journal of Colloid and Interface Science**, July 2015. 68-73.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, September 1958. 1339–1339.

HUSSAIN, F. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **J. Compos. Mater**, v. 40, p. 1511-1575, 2006.

J., S. et al. Fully Converting Graphite into Graphene Oxide Hydrogels by Preoxidation with Impure Manganese Dioxide. **ACS Applied Materials & Interfaces**, September 2015. 21356–21363.

JIAO, T. et al. Facile and Scalable Preparation of Graphene Oxide-Based Magnetic Hybrids for Fast and Highly Efficient Removal of Organic Dyes. **Scientific Reports**, July 2015. 12451.

JOSHI, G. M.; DESHMUKH, K. Conjugated polymer/graphene oxide nanocomposite as thermistor. **AIP Conference Proceedings**, June 2015. 16-20.

KANIYOOR, A.; RAMAPRABHU, S. A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. **AIP Advances**, v. 2, p. 032183, 2012.

KARODE, N. S. et al. Evaluation of interfacial region of microphase-separated SEBS using modulates differential scanning calorimetry and dynamic mechanical thermal analysis. **Polym. Test.**, v. 62, p. 268-277, 2017.

KIM, B. et al. Electric Actuation of Nanostructured Thermoplastic Elastomer Gels with Ultralarge Electrostriction Coefficients. **Adv. Funct. Mater.**, v. 21, p. 1-8, 2011.

KIM, H. S. et al. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. **Composites Part A**, v. 38, p. 1473-1482, 2007.

KIM, J.; COTE, L. J.; HUANG, J. Two Dimensional Soft Material: New Faces of Graphene Oxide. **Accounts of Chemical Research**, June 2012. 1356–1364.

KIM, S.-G. et al. Layer-by-Layer assembled graphene oxide films and barrier properties of thermally reduced graphene oxide membranes. **Carbon Letters**, v. 14, p. 247-250, 2013.

KLEMPNER, D. **Advances in interpenetrating polymer networks**. [S.l.]: CRC Press, 1994.

KOVTYUKHOVA, N. I. et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations. **Chemistry of Materials**, January 1999. 771–778.

KRISHNAMOORTI, R.; GIANNELIS, E. P. Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, July 1997. 4097–4102.

KRITIKOS, G.; KARATASOS, K. Temperature dependence of dynamic and mechanical properties in poly (acrylic acid)/graphene oxide nanocomposites. **Mater Today Commun.**, v. 13, p. 359-366, 2017.

KUDIN, K. N. et al. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. **Nano Letters**, New Jersey, 2008.

LAMOEN, D.; PERSSON, B. N. J. Adsorption of potassium and oxygen on graphite: A theoretical study. **J. Chem. Phys.**, v. 108, p. 3332-3341, 1998.

LEE, J. Y. et al. Alignment and orientational proliferation of HEX cylinders in a polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene copolymer in the presence of clay. **Polymer**, March 2003. 1705-1710.

LEE, K. M.; HAN, C. D. Linear Dynamic Viscoelastic Properties of Functionalized Block Copolymer/Organoclay Nanocomposites. **Macromolecules**, January 2003. 804-815.

LEONG, J. X. et al. Composite membrane containing graphene oxide in sulfonated polyether ether ketone in microbial fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, September 2015. 11604-11614.

LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 4477-4482, Março 1998.

LI, F. et al. Graphene oxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications. **Nano Energy**, September 2015. 488-515.

LIAO, K. H. **Graphene Synthesis & Graphene/Polymer Nanocomposites**. University of Minnesota. Minnesota. 2012.

LIAO, K. H. et al. Does Graphene Change Tg of Nanocomposites? **Macromolecules**, v. 47, p. 8311-8319, 2014.

LIU, Y.-J.; TSAI, B.-D.; HUANG, W.-J. An economic route to mass production of graphene oxide solution for preparing graphene oxide papers. **Materials Science and Engineering: B**, March 2015. 37-40.

LIU, L. et al. Graphene Oxidation: Thickness-Dependent Etching and Strong Chemical Doping. **Nano Letters**, v. 8, p. 1965-1970, Maio 2008.

LOBO, A. O. et al. Caracterização de Materiais Carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LOH, K. P. et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature Chemistry**, v. 2, p. 1015-1024, Novembro 2010.

MALARD, L. M. et al. Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, April 2009. 51-87.

MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. **ACS Nano**, July 2010. 4806-4814.

MARTINEZ, U. et al. Critical role of intercalated water for electrocatalytically active nitrogen-doped graphitic systems. **Mater. Sci.**, v. 2, p. 1-6, 2016.

MCALLISTER, M. J. et al. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. **Chem. Mater.**, v. 19, p. 4396-4404, 2007.

MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: a practical introduction**. 2. ed. [S.l.]: CRC Press, 2008.

MENARD, K. P.; MENARD, N. R. **Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers. Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. [S.l.]: Wiley, 2015.

MODESTI, M. et al. Effect of processing conditions on morphology and mechanical properties of compatibilized polypropylene nanocomposites. **Polymer**, v. 46, p. 10237-10245, 2005.

MOILDER, J. F. et al. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

MONTANHEIRO, T. L. A. et al. Preparation and Characterization of Maleic Anhydride Grafted Poly (Hydroxybutirate-CO-Hydroxyvalerate)-PHBV-g-MA. **Mater. Res.**, v. 19, p. 229-235, 2016.

MUÑOZ, P. A. R. et al. Novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2D materials as fillers. **Express Polym Lett**, v. 12, p. 930-945, 2018.

NOSHAY, A.; MCGRATH, J. E. **Block Copolymers: Overview and Critical Survey**. San Diego: Academic Press, 1977.

NOVÁČEK, M. et al. Tuning of graphene oxide composition by multiple oxidations for carbon dioxide storage and capture of toxic metals. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, p. 2739-2748, 2017.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004.

OLABI, A. G.; GRUNWALD, A. Design and application of magnetostrictive materials. **Mater. Des.**, v. 29, p. 469-483, 2008.

PAKULA, T. et al. Deformation behavior of Styrene-Butadiene-Styrene triblock copolymer with cylindrical morphology. **Macromolecules**, v. 18, p. 1294-1302, 1985.

PAN, S.; AKSAY, I. A. Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced via the Graphite Oxide Route. **ACS Nano**, April 2011. 4073–4083.

PAUW, B. R. Everything SAXS: small-angle scattering pattern collection and correction. **Journal of Physics: Condensed Matter**, May 2014.

PERROZZI, F.; PREZIOSO, S.; OTTAVIANO, L. Graphene oxide: from fundamentals to applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, November 2014. 013002.

POTTS, J. R. et al. Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, 2011. 5-25.

PUSKAS, J. E. et al. The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene-polyisobutylene thermoplastic elastomeric block copolymers. **Eur. Polym. J.**, v. 39, p. 2041-2049, 2003.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RAO, C. N. R. et al. Graphene, the new nanocarbon. **Journal of Materials Chemistry**, December 2012. 24981-24982.

REK, V. et al. Effect of styrene/ethylene/butylene/styrene block copolymer on the dynamic mechanical behaviour and processability of high-impact polystyrene. **E-Polymers**, v. 4, p. 1-13, 2004.

REN, J.; SILVA, A. S.; KRISHNAMOORTI, R. Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene-Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites. **Macromolecules**, April 2000. 3739–3746.

RITTIGSTEIN, P.; TORKELOSON, J. M. Polymer-nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging. **J. Polym. Sci. B**, v. 44, p. 2935-2943, 2006. ISSN 20.

ROBINSON, J. T. et al. Wafer-scale Reduced Graphene Oxide Films for Nanomechanical Devices. **Nano Letters**, v. 8, p. 3441-3445, Agosto 2008.

ROSEDALE, J. H.; BATES, F. S. Rheology of ordered and disordered symmetric poly(ethylenepropylene)-poly(ethylethylene) diblock copolymers. **Macromolecules**, April 1990. 2329–2338.

SCHNABLEGGER, H.; SINGH, Y. The SAXS guide, Austria: Anton Paar, 2011. 98.

SHANKAR, R.; GHOSH, T. K.; SPONTAK, R. J. Electroactive Nanostructured Polymers as Tunable Actuators. **Ad. Mater.**, v. 19, p. 2218-2223, 2007.

SHANKAR, R.; GOSH, T. K.; SPONTAK, R. J. Electromechanical Response of Nanostructured Polymer Systems with no Mechanical Pre-Strain. **Macromolecules**, v. 28, p. 1142-1147, 2007.

SLOT, J. J. M.; ANGERMAN, H. J.; BRINKE, T. G. Theory of microphase separation in multiple segment-type statistical multiblock copolymers with arbitrary block

molecular weight distributions. **The Journal of Chemical Physics**, 10 August 1998. 8677.

SPAANS, R. D.; MUHAMMAD, M.; WILLIAMS, M. C. Probing the interfacial region of microphase - separated block copolymers by differential scanning calorimetry. **J Polym Sci B**, v. 37, p. 267-274, 1999.

SRUBAR, W. V. et al. Mechanisms and impact of fiber–matrix compatibilization techniques on the material characterization of PHBV/oak wood flour engineered biobased composites. **Compos. Sci. Technol.**, v. 72, p. 708-715, 2012. ISSN 6.

STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282-286, Julho 2006.

STANKOVICH, S. et al. Graphene-based composite materials. **Nature**, v. 442, p. 282-286, 2006.

STANKOVICH, S. et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. **Carbon**, June 2007. 1558-1565.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Chemische Berichte**, 1898. 1481-1487.

TAHA-TIJERINA, J. et al. Quantification of the Particle Size and Stability of Graphene Oxide in a Variety of Solvents. **Part. Part. Syst. Character.**, v. 32, p. 334-339, 2015.

TODROS, S. et al. Effect of steam on structure and mechanical properties of biomedical block copolymers. **Journal of Polymer Science**, October 2014. 1337–1346.

TOOMBES, G. E. S. **Structural Studies of Block Copolymer and Block Copolymer/Aluminosilicate Materials**. Cornell University. Ithaca. 2007.

TSENG, Y.-C.; DARLING, S. B. Block Copolymer Nanostructures for Technology. **Polymers**, Argonne, 20 October 2010. 470-489.

TUINSTRAL, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **J. Chem. Phys.**, v. 53, p. 1126-1130, 1970.

USUKI, A. et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. **J. Mater. Res.**, v. 8, p. 1179-1184, 1993.

WALL, M. Raman Spectroscopy Optimizes Graphene Characterization. **ASM International**, v. 170, p. 35-38, 2012.

WAN, Q. et al. Facile and highly efficient fabrication of graphene oxide-based polymer nanocomposites through mussel-inspired chemistry and their environmental pollutant removal application. **Journal of Materials Science**, January 2017. 504–518.

WANG, H. et al. Styrene–butadiene–styrene copolymer-compatible interfacial-modified graphene oxide with mechanical and electrical properties. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, November 2015. 2685-2692.

WAZIR, A. H.; KUNDI, I. W. Synthesis of Graphene Nano Sheets by the Rapid Reduction of Electrochemically Exfoliated Graphene Oxide Induced by Microwaves. **Journal of The Chemical Society Of Pakistan**, February 2015. 11-16.

WILLIAMS, C. E.; MAY, R. P.; GUINIER, A. **Small-Angle Scattering of X-Rays and Neutrons**. Weinheim: Wiley, 2007.

YANG, H. et al. Rapid and non-destructive identification of graphene oxide thickness using white light contrast spectroscopy. **Carbon**, v. 52, p. 528-534, 2013.

YANG, W. et al. Template-free synthesis of ultrathin porous carbon shell with excellent conductivity for high-rate supercapacitors. **Carbon**, January 2017. 419-427.

ZHANG, H.; RUCKENSTEIN, E. Graft, Block-Graft and Star-Shaped Copolymers by an in Situ Coupling Reaction. **Macromolecules**, 9 July 1998. 4753-4759.

ZHANG, S. et al. Size fractionation of graphene oxide sheets assisted by circular flow and their graphene aerogels with size-dependent adsorption. **RSC Advances**, v. 78, p. 1-6, 2016.

ZHANG, W. et al. Size fractionation of graphene oxide sheets by the polar solvent-selective natural deposition method. **RSC Adv.**, v. 5, p. 146-152, 2015.

ZHANG, Y. et al. Graphene-based artificial nacre nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, April 2016. 2378-2395.

ZHAO, Q. N. et al. XPS Study of N-doped TiO_x Thin Films Prepared by D.C. Reactive Magnetron Sputtering. **Key. Eng. Mater.**, v. 249, p. 457-462, 2003.