

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Técnicas Nucleares Departamento de Engenharia Nuclear

Liliane Aparecida da Silva Angelo

**Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos
Reforçados com Metais Atenuadores e Óxido
de Grafeno para Blindagem de Raios X**

Belo Horizonte

2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação
em Ciências e Técnicas Nucleares Departamento de Engenharia Nuclear

Liliane Aparecida da Silva Angelo

**Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos
Reforçados com Metais Atenuadores e Óxido de
Grafeno para Blindagem de Raios X**

Tese apresentada ao Departamento de Engenharia Nuclear do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares

Área de concentração: Ciências das Radiações.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria

Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana de Souza Medeiros Batista

Belo Horizonte

2020

A584d

Angelo, Liliâne Aparecida da Silva.

Desenvolvimento de compósitos poliméricos reforçados com metais atenuadores e óxido de grafeno para blindagem de raios X [recurso eletrônico] / Liliâne Aparecida da Silva Angelo. – 2020.

1 recurso online (147 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Luiz Oliveira de Faria.

Coorientadora: Adriana de Souza Medeiros Batista.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos e apêndices: f. 114-147.

Bibliografia: f. 104-113.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Blindagem (Radiação) - Teses. 3. Compósitos poliméricos - Teses. 4. Óxido de grafeno - Teses. I. Faria, Luiz Oliveira de. II. Batista, Adriana de Souza Medeiros. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 621.039(043)



FOLHA DE APROVAÇÃO

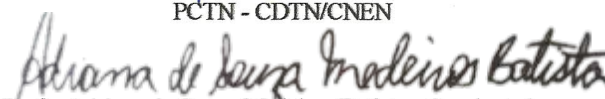
“Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos Reforçados com Metais Atenuadores e Óxido de Grafeno para Blindagem de Raios X”

LILIANE APARECIDA DA SILVA

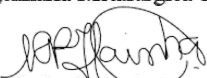
Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

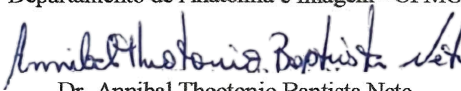
Aprovada em 22 de dezembro de 2020, pela banca constituída pelos membros:


Dr. Luiz Oliveira de Faria - Orientador
PCTN - CDTN/CNEN


Profa. Adriana de Souza Medeiros Batista - Coorientadora
PCTN - IMA/UFMG


Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais - UFMG


Profa. Crissia Carem Paiva Fontainha
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG


Dr. Annibal Theotonio Baptista Neto
CDTN/CNEN


Dr. Jefferson Patrício Nascimento
CDTN/CNEN

Belo Horizonte, 22 de dezembro de 2020.

Agradecimentos

Meu Deus... um filme se passa na minha memória ao começar a digitar essa página (ao som de “A Bênção”), quanta coisa, quantas histórias permeou esse trabalho...mas vamos lá:

Não tem como ser diferente e agradecer, em primeiro lugar ao Criador de tudo...Aquele que me sustenta e me sustentou em tudo... ai meu Deus... toda honra a Ti...

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria, não consigo encontrar palavras para agradecê-lo por tudo... até pelas broncas... sempre me fazendo crescer... por fazer esse projeto acontecer...

À Dra. Cláudia Pereira Bezerra Lima, foi a primeira professora no departamento que tive contato. Um dia conto à ela o quanto ela foi fundamental para meu início no doutorado...

Ao João Batista pelas medidas de atenuação raios X, sempre tão solícito...até mesmo aos domingos...rs.

Ao Dr. Annibal Theotônio Baptista Neto, pelas irradiações realizadas no CDTN, e suas valiosas considerações.

À Dra. Cláudia Aparecida Furtado, pela disponibilidade de óxido de grafeno, sempre tão solícita às minhas demandas (e desesperos)...

Ao Dr. Tércio Assunção Pedrosa pelas micrografias realizadas no CDTN

Aos meus colegas de laboratórios, pelas conversas e lanches, risadas, medidas e choros (e como...)...para começarmos bem o dia..rs...

À minha querida mãe... Vilma...doce guerreira...quanta falta me faz... impressionante o quanto aqueles 5 minutinhos de café da tarde (quando eu trabalhava em casa) se tornaram memórias valiosíssimas... parecia mesmo uma despedida porquê, por mais que eu estava apertada, com prazos, e nem era tão fã de café assim, algo me dizia que era melhor eu ir...como valeu a pena...

Aos professores e funcionários do programa PCTN do Departamento de Engenharia Nuclear da UFMG pela formação acadêmica durante o doutorado.

Ao CDTN, pela parceria junto ao departamento de engenharia nuclear da UFMG, o que possibilitou, condições para o desenvolvimento experimental desse trabalho.

Às agências de fomento: CAPES, CNPq, FAPEMIG

E por fim e não menos importante à minha doce filha, Helena e ao meu esposo Mateus Angelo (“você, e só você sabe o quanto eu caminhei pra chegar até aqui”). Que bênção você é na minha vida. Será que agora você vai precisar trabalhar de madrugada para eu trabalhar durante o dia? Não tenho palavras pra agradecer tudo que você fez por mim!

Dedico essa tese à minha mãe Vilma; ao meu esposo, Mateus e a minha filha Helena...

Resumo

Foram desenvolvidos nanocompósitos a partir de matriz do homopolímero poli(fluoreto de vinilideno) [PVDF] reforçado com 1,88 %wt de materiais gráfiticos: nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), grafite pirolítico altamente orientado (PG), fuligem e óxido de grafeno (OG). Esses materiais foram estudados visando sua aplicabilidade em atenuação de fótons de raios X com energia de 6,9 keV. A eficiência da atenuação de fótons em nanocompósitos reforçados com OG mostrou-se cerca de quatro vezes maior em relação aos demais nanocompósitos. Na segunda etapa, foi estudado nanocompósitos preenchidos com óxido de grafeno reduzido (rOG) em concentrações de 1,88; 4; 6 e 8% em relação à massa da matriz de diferentes pesos moleculares de PVDF. Cada nanocompósito foi sobreposto em compósito preenchido com 8% de BaO e prensado entre duas camadas de filmes de Kapton®. Os coeficientes de atenuação linear foram medidos para fótons de raios X monocromáticos com energia de 8,1 keV nas amostras dispostas em multicamadas. Filmes finos de nanocompósito preenchidos com apenas 1,88% de óxido de grafeno reduzido (rOG) e espessura de apenas 0,32 mm apresentaram aumento de 50% na eficiência de atenuação dos fótons de raios X com energia de 8,1 keV. Na terceira etapa, foram sintetizados nanocompósitos poliméricos de matriz com PVDF preenchidos com nanopartículas de sulfato de bário (BaSO_4) reforçados ou não com 2% de OG em relação à massa de PVDF, cujas espessuras foram de 50 e 52 μm , respectivamente. As amostras foram testadas em um equipamento emissor de raios X com tensão de pico variando entre 20 kV e 100 kV. Amostras que demonstraram maior capacidade de atenuação da radiação foram testadas com feixes de radiação com padrão de qualidade RQR2 e RQR8 de acordo com International Electrotechnical Commission (IEC 2005), cujas condições reproduzem àquelas utilizadas em radiologia diagnóstica convencional para as tensões de 40 kV e 100 kV, respectivamente. Nanocompósitos PVDF/ BaSO_4 apresentaram atenuação de 9,14% para o feixe de raios X com 20 kV. A adição de apenas 2,0% de nanopartículas de OG ao nanocompósito potencializou essa eficiência de atenuação para 24,56%. A atenuação de raios X diminuiu gradualmente até 6,71% e 17,62%, respectivamente, para os feixes com tensão de 20 a 100 kV. Aspectos estruturais das amostras foram analisados a partir de dados de absorção no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A análise morfológica do material foi realizada por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliar a dispersão tanto dos materiais gráfiticos, quanto das micro e nanopartículas de metais atenuadores - óxido de bário (BaO) e/ou sulfato de bário (BaSO_4), respectivamente. As medidas de espectrometria na região ultravioleta-visível (UV-VIS) e Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) foram realizadas para complementar a análise estrutural. Os resultados confirmam que a adição de nanofolhas de grafeno à matriz do homopolímero PVDF intensificam a eficiência da blindagem de raios X sendo possível a exploração de filmes radiopacos de peso leve, muito finos e sem chumbo oferecendo proteção mais eficiente contra radiação, justificando investigações adicionais desses nanocompósitos como atenuadores de radiação gama ou raios X.

Palavras-chave: PVDF, atenuador de radiação, óxido de grafeno

Abstract

Nanocomposites were developed from poly(vinylidene fluoride) homopolymers matrix [PVDF] reinforced with 1.88% of graphitic materials, which are: multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), highly-oriented pyrolytic graphite (PG), amorphous carbon (soot) and graphene oxide (GO). These materials were studied with a view to their applicability in attenuation of photons of X-rays with energy of 6.9 keV X-Ray photons. The attenuating efficiency of the composite reinforced with GO was four times higher than that of the other composites. In a second step, we have deepened our study in nanocomposites filled with reduced graphene oxide (rGO) in concentrations of 1.88; 4; 6 and 8% relatively to the mass of the PVDF matrix. Each of these nanocomposites were then superimposed in composites filled with 8% of BaO and sandwiched between two layers of Kapton® films. The linear attenuating coefficients of the multilayered samples were measured for monochromatic X-Ray photons with energy of 8.1 keV. The thin films of nanocomposites filled with only 1.88% of rGO and thickness of 0.32 mm showed an increase of 50% in the attenuation efficiency of 8.1 keV X-rays photons. In the third step of this work, nanocomposite polymeric matrix PVDF was synthesized filled with Barium Sulphate (BaSO_4) and/or reinforced with 2% of GO, once again relatively to the PVDF mass with thickness of 50 and 52 μm , respectively. Samples were tested in a X-ray emission device with peak voltages ranging from 20 kV to 100 kV. Subsequently, the samples that demonstrated greater capacity for radiation attenuation were tested with radiation beams with quality standard RQR2 and RQR8 according to the International Electrotechnical Commission (IEC 2005). These conditions were intended to reproduce those ones employed in conventional diagnostic radiology for voltages of 40 and 100 kV respectively. The nanocomposites of PVDF/ BaSO_4 presented attenuation of 9.14% of a X-ray beam with 20 kV. The addition of only 2.0% of GO nanosheets to the nanocomposite potentialized this X-ray attenuation efficiency to 24.56%. The X-ray attenuation decreased gradually until 6.71% and 17.62%, respectively, for the X-ray beam with voltages between 20 and 100 kV. The crystallographic aspects of our samples were analyzed from infrared absorption data by Fourier Transform (FTIR). The morphological analysis of the material was performed via Scanning Electronic Microscopy (SEM) to evaluate the dispersion of both the graphitic materials and the nanoparticles of attenuation metals - barium oxide (BaO) and/or barium sulphate (BaSO_4). Spectrometry measurements in the ultra violet-visible region (UV-VIS) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were employed to complement the structural analysis. The results confirm that the addition of nanolayers of graphene to the PVDF matrix increased the shielding of X-rays, which makes possible the exploration of thin and very light radiopaque lead-free films, thus offering more efficient protection against radiation. This justifies additional investigations of these nanocomposites as attenuators of gamma or X-ray radiation. Keywords: PVDF; X-ray shielding, graphene oxide

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática estrutural esferulítica do PVDF	24
Figura 2 – Representação esquemática dos segmentos de cadeia do PVDF na conformação trans e gauche ($TG^+ TG^-$) e trans (TTT)	25
Figura 3 – Representação esquemática das conformações de cadeias mais comuns do PVDF. a) fase α , b) fase β , c) fase γ , d) fase δ	25
Figura 4 – Representação da estrutura do grafeno disposto em camadas e da monocamada do grafeno	27
Figura 5 – Estrutura teórica do a) fullereno, b)nanotubo de carbono e c)grafite obtidos a partir da estrutura do grafeno	28
Figura 6 – Proposta da estrutura cristalina do óxido de grafeno	30
Figura 7 – Representação do efeito fotoelétrico	32
Figura 8 – Representação do efeito Compton	32
Figura 9 – Atenuação dos fótons de raios X com energia de 60 keV em função da espessura de uma blindagem de chumbo	35
Figura 10 – Coeficientes de absorção mássicos do Al e do Pb através de interação com a radiação para fótons com energia entre 0 e 100 keV.	36
Figura 11 – Processo de reticulação do PVDF	38
Figura 12 – Rota geral das sínteses dos filmes poliméricos produzidos e investigados neste trabalho	40
Figura 13 – Filmes Poliméricos sintetizados	41
Figura 14 – Espectrômetro Bomem 100 utilizado nas análises de FTIR	43
Figura 15 – Espectrômetro Bruker utilizado nas análises de FTIR em ambiente de vácuo	43
Figura 16 – Equipamento UV-2401 PC utilizado para as análises no UV–Vis.	43
Figura 17 – Equipamento Q10 da TA Instruments para análises de DSC	44
Figura 18 – Análise no MEV	44
Figura 19 – Câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN	45
Figura 20 – Amostras de PVDF	50
Figura 21 – Representação esquemática da montagem	50
Figura 22 – Equipamento de difração de raios X Rigaku	50
Figura 23 – Montagem de irradiação mono energética pela técnica de DRX.	51
Figura 24 – Simulação dos Espectros de Feixes de raios X em Picos de Tensão de 20 – 100 kV	53
Figura 25 – Desenho esquemático do setup utilizado durante as irradiações dos filmes poliméricos	53
Figura 26 – Espectro FTIR das amostras virgens do homopolímero de PVDF _{APM} e PVDF _{BPM}	54

Figura 27 – Identificação da fase cristalina no espectro FTIR das amostras do homopolímero de PVDF _{APM} e PVDF _{BPM} virgem	56
Figura 28 – Espectro FTIR do PVDF _{BPM} e PVDF _{APM} virgens e irradiados com doses gama variando de 100 a 2000 kGy	57
Figura 29 – Espectro FTIR entre 1600 e 400 cm ⁻¹ do PVDF após a irradiação gama	57
Figura 30 – Espectro FTIR entre 1900 e 1650 cm ⁻¹ do PVDF _{BPM} e PVDF _{APM} após a irradiação gama	58
Figura 31 – Ajuste dos picos do espectro FTIR na região entre 1900 e 1650 cm ⁻¹ da amostra de PVDF _{BPM} e PVDF _{APM} irradiado com 2000 kGy	59
Figura 32 – Esquema dos principais mecanismos de degradação do monômero do PVDF em cadeia de P(VDF-HFP)	59
Figura 33 – Evolução das bandas 1715, 1730, 1754 e 1853 cm ⁻¹ dos espectros FTIR em função da dose de irradiação gama	61
Figura 34 – Relação absorvância versus dose na banda em 1715 cm ⁻¹ para doses de radiação gama de 100 a 1000 kGy para PVDF _{BPM} e PVDF _{APM}	62
Figura 35 – Bandas de absorção do espectro FTIR na região entre 3100 e 2900 cm ⁻¹ das amostras de PVDF _{BPM} e PVDF _{APM} irradiados com radiação gama	64
Figura 36 – Região do espectro FTIR entre 3100 e 2900 cm ⁻¹ do PVDF _{APM} e PVDF _{BPM} após a irradiação gama	64
Figura 37 – FTIR na região de 1730 e 1853 cm ⁻¹ após 2 horas e 40 dias à irradiação de 500 kGy no PVDF	65
Figura 38 – Espectro UV-VIS das amostras virgens de PVDF _{BPM} e PVDF _{APM}	66
Figura 39 – Espectrogramas das amostras de PVDF _{BPM} e PVDF _{APM} irradiados com doses de 100, 300, 500, 1000 e 2000 kGy	67
Figura 40 – Espectros UV-VIS das amostras de PVDF irradiadas com 100 e 1000 kGy	68
Figura 41 – Ajuste dos picos no espectro UV-VIS das amostras de PVDF _{BPM} e PVDF _{APM} irradiados com radiação gama de 100 a 1000 kGy	69
Figura 42 – Comportamento evolutivo das bandas 223 e 274 nm correspondentes a dose de 100 a 500 KGy	70
Figura 43 – Espectro UV-VIS das amostras de PVDF irradiadas realizadas imediatamente e após 40 dias	71
Figura 44 – Termograma característico do PVDF	72
Figura 45 – Região endotérmica do pico de fusão cristalina do PVDF em função da dose	73
Figura 46 – Picos de fusão cristalina das amostras de PVDF virgem, PVDF _{APM} e PVDF _{BPM} irradiados com doses de 100, 300, 500 e 1000 kGy	74
Figura 47 – Coeficiente de atenuação mássica do (a) compósitos preenchidos com materiais gráfiticos e PVDF puro; (b) compósitos preenchidos com diferentes concentrações de OG	76

Figura 48 – Coeficientes de atenuação mássico de nanocompósitos com materiais grafí- ticos, para fótons com energia de 6,9; 8,04; 17,5 e 22,1 keV	77
Figura 49 – Espectros FTIR dos compósitos PVDF reforçados com 1,88% de materiais grafítics	78
Figura 50 – Micrografia (escala de 2 μ m) do homopolímero PVDF preenchido com 1.88 wt % OG, PG, MWCNT, e fuligem	79
Figura 51 – Representação por micrografia da deposição do grafite pirolítico (PG) entre superfícies adjacentes da matriz PVDF e formação de esferulitas: PG puro e nanocompósito PVDF/PG	79
Figura 52 – Micrografia do PVDF puro e preenchido com 0.5%, 1.0%, e 1.88% OG . . .	80
Figura 53 – Termograma DSC do homopolímero PVDF e nanocompósitos preenchidos com 1,88wt% dos materiais grafítics (OG, MWCNT, PG, e fuligem)	81
Figura 54 – Espectro FTIR em ambiente de vácuo do nanocompósito PVDF/4%OG antes e após irradiação gama com 500 kGy.	82
Figura 55 – Espectro FTIR, em ambiente de vácuo, na região entre 3500 e 2900 cm^{-1} do nanocompósito PVDF/4%OG antes e após irradiação gama com 500 kGy	83
Figura 56 – Deconvolução do espectro FTIR em ambiente de vácuo na região da banda em 1730 cm^{-1}	84
Figura 57 – Espectro FTIR após irradiação gama com energia de 500 kGy a) do ho- mopolímero PVDF obtido em ambiente atmosférico e b)do nanocompósito PVDF4%OG obtido em ambiente de vácuo	85
Figura 58 – Atenuação dos nanocompósitos PVDF/rOG e PVDF/OG	86
Figura 59 – Resposta de atenuação de fótons de raios X com energia de 8,1 KeV em PVDF-x%rGO	87
Figura 60 – Espectros de raios X obtidos para cada componente da amostra em multica- madas e para nanocompósitos de PVDF/rOG	88
Figura 61 – Coeficiente de atenuação do BaO, OG e PVDF obtidos pelo simulador NIST	89
Figura 62 – FTIR dos compósitos preenchidos com x%rOG para as matrizes PVDF	90
Figura 63 – Espectro de absorção do UV-Vis para nanocompósito com matriz polimérica de PVDF reforçada com x% rOG	91
Figura 64 – Micrografias dos nanocompósitos PVDF/x%OG e PVDF/8% BaO	92
Figura 65 – a)Formação de poros no PVDF e b)deposição das nanofolhas de OG	93
Figura 66 – Micrografias do nanocompósito PVDF/4% rOG	94
Figura 67 – Bandas de absorção FTIR dos nanocompósitos PVDF, PVDF/BaSO ₄ e PVDF/BaSO ₄ -OG	99
Figura 68 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do homopolímero de PVDF e dos respectivos nanocompósitos	100
Figura 69 – Termograma comparativo entre as amostras: PVDF, PVDF/BaSO ₄ e PVDF/BaSO ₄ - OG	101

Figura 70 – Tipos de ligações características às faixas de energia do espectro FTIR correspondente	116
Figura 71 – Vibrações normais moleculares ativas no infravermelho	116

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades do grafeno, CNT e polímeros HDPE	29
Tabela 2 – Energia de ligação química mais recorrentes em estruturas poliméricas	37
Tabela 3 – Bandas de absorção por FTIR atribuídas aos grupos funcionais carbonila e hidroxila indicados como radicais correspondentes a radio degradação do PVDF	39
Tabela 4 – Etapas da obtenção dos compósitos analisados	49
Tabela 5 – Modos Vibracionais característicos do PVDF	55
Tabela 6 – Diferença percentual das bandas de absorção em 1715, 1730, 1754 e 1853 cm^{-1} do PVDF _{APM} em relação ao PVDF _{BPM}	60
Tabela 7 – Diferença percentual entre as bandas nas amostras de PVDF _{BPM} e PVDF _{APM}	65
Tabela 8 – FTIR na região de 1730 e 1853 cm^{-1} após 2 horas e 40 dias à irradiação de 500kGy no PVDF	66
Tabela 9 – Valores relativos entre a intensidade das bandas 223 nm e 274 nm na faixa de dose de 100 a 1000 kGy	70
Tabela 10 – Valores de calor latente e temperatura de fusão cristalina do PVDF _{BPM} e PVDF _{APM} Virgens	72
Tabela 11 – Calor latente e temperatura de fusão cristalina em função da dose de radiação gama do PVDF _{BPM} e PVDF _{APM}	75
Tabela 12 – Etapas da obtenção dos compósitos analisados	82
Tabela 13 – Razão entre as intensidades das bandas em 3020, 2980 e 1730 cm^{-1} , nas amostras do PVDF, e do PVDF4/%OG para dose de radiação gama de 500 kGy	85
Tabela 14 – Valores do coeficiente de μ encontrados para PVDF-1.88%rOG e PVDF-1.88%OG	87
Tabela 15 – Percentual de atenuação e respectivos coeficientes de atenuação linear (μ)	88
Tabela 16 – Quantidade teórica de elementos de oxigênio e flúor, agregado ao nanocompósito PVDF/rOG	94
Tabela 17 – Coeficiente de atenuação linear a partir dos percentuais de atenuação dos feixes de raios X na Câmara de Ionização com tensão entre 20 e 40 kV nas amostras de PVDF, PVDF/BaSO ₄ e PVDF/BaSO ₄ /OG	96
Tabela 18 – Coeficiente de atenuação linear a partir dos percentuais de atenuação dos feixes de raios X na Câmara de Ionização com tensão entre 60 e 100 kV nas amostras de PVDF, PVDF/BaSO ₄ e PVDF/BaSO ₄ /OG	97
Tabela 19 – Percentuais de atenuação dos feixes de raios X na câmara de ionização com tensão entre 20 e 100 kV após normalização das espessuras dos nanocompósitos	97
Tabela 20 – Aumento percentual dos respectivos μ em função da energia de radiação incidente nas amostras PVDF/BaSO ₄ /OG em relação às amostras PVDF/BaSO ₄	99

Tabela 21 – Temperatura de cristalização (T_M) e calor latente de fusão (L_M) registrados a partir do termograma do PVDF e dos nanocompósitos PVDF/BaSO₄ e PVDF/BaSO₄/OG 101

Lista de abreviaturas e siglas

BaO	Óxido de bário
BaSO ₄	Sulfato de bário
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CFRP	Polímero reforçado com fibra de carbono
CMG	Grafeno Quimicamente Modificado
CNTs	Nanotubos de Carbono
DMAc	Dimetilacetamida
DSC	Calorimetria por Varredura Diferencial
EG	Grafite expandido
FGS	Folhas de Grafeno Funcionalizadas
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GNS	Nanofolhas de grafeno
GP	Grafite Pirolítico
OG	Óxido de grafeno
HDPE	Polietileno de alta densidade
HOPG	grafite pirolítico altamente orientado
LIG	Laboratório de Irradiação Gamma
L_M	calor latente de fusão
LQN	Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWCNT	Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas
NIST	National Institute of Standards and Technology
PG	Grafite Pirolítico

PMMA	Poli(metil metacrilato)
PVDF	Poli(fluoreto de vinilideno)
PVP	Poli (vinilpirrolidona)
TEC	Coefficiente de Expansão Térmica
Tc	Temperatura de Curie
TM	Temperatura de Transição de Fase de Fusão
UV-vis	Espectros na Região do Ultravioleta e Visível

Sumário

1	Introdução	19
1.1	Objetivos	23
2	Revisão bibliográfica	24
2.1	PVDF	24
2.1.1	Polifluoreto de vinilideno-trifluoretileno - P(VDF-TrFE)	26
2.2	Grafeno	27
2.2.1	Óxido de grafeno	29
2.2.1.1	Métodos de síntese do Óxido de Grafeno	30
2.3	Interação da radiação eletromagnética com a matéria	31
2.3.1	Efeito fotoelétrico (κ)	31
2.3.2	Efeito Compton	32
2.3.3	Produção de Pares (τ)	34
2.3.4	Efeito fotoelétrico, Compton e produção de pares e respectivos níveis de energia	34
2.4	Coefficiente de Atenuação Linear (μ)	34
2.4.1	Coefficiente de atenuação em massa	36
2.4.2	Coefficiente de atenuação em uma mistura ou composto	37
2.5	Radiólise do PVDF	37
3	Metodologia	40
3.1	Rota de síntese	40
3.2	Processo de Caracterização	42
3.3	Processo de exposição a alta energia de radiação gama	45
3.4	Procedimento Experimental	46
3.4.1	Processo de Degradação Radioinduzido no PVDF com diferentes pesos moleculares	46
3.4.1.1	Objetivo específico	46
3.4.1.2	Procedimento	46
3.4.2	Investigação da eficiência de atenuação de raios X em nanocompósitos com matriz de PVDF preenchidos com materiais gráfiticos	47
3.4.2.1	Objetivo específico	47
3.4.2.2	Procedimento	47
3.4.3	Investigação de nanocompósitos com matriz de PVDF reforçados com óxido de bário e óxido de grafeno reduzido para aplicação em atenuação de raios X de baixa energia	48
3.4.3.1	Objetivo específico	48
3.4.3.2	Procedimento	48

3.4.4	Avaliação das Propriedades de Blindagem de raios X dos Nanocompósitos de PVDF/BaSO ₄ Reforçados com Óxido de Grafeno	51
3.4.4.1	Objetivo específico	51
3.4.4.2	Procedimento	52
4	Resultados Experimentais e Discussão	54
4.1	Análise do processo de degradação radioinduzido no PVDF com diferentes pesos moleculares	54
4.1.1	Técnicas de Caracterização	54
4.2	Eficiência de atenuação de raios X em nanocompósitos com matriz de PVDF preenchidos com materiais grafíticos	76
4.3	Análise a partir da investigação de nanocompósitos com matriz de PVDF reforçados com óxido de bário e óxido de grafeno reduzido para aplicação em atenuação de raios X de baixa energia	86
4.4	Análise das propriedades de blindagem de raios X dos nanocompósitos de PVDF/BaSO ₄ reforçados com óxido de grafeno	95
4.4.1	Coefficiente de Expansão Térmica (TEC)	98
4.4.2	Técnicas de Caracterização das Amostras	99
5	Conclusões	103
	Referências	104
	Apêndices	114
	APÊNDICE A – Técnicas Experimentais de Análise	115
A.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	115
A.1.1	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	117
A.1.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	117
A.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	118
	Anexos	120
	ANEXO A – Artigo publicado #1	121
	ANEXO B – Artigo publicado #2	131

ANEXO C – Artigo publicado #3	147
--	------------

1 Introdução

Avanços tecnológicos estão fortemente relacionados ao desenvolvimento eficaz na síntese de nanocompósitos nos aspectos que abrangem tamanho, e sua estrutura cristalina. Materiais compósitos são classificados como materiais híbridos sintetizados por dois ou mais materiais, quimicamente distintos, com fases distintas, e interface bem definida possíveis de diferenciá-las em escala macroscópica devido à nítida diferença entre as propriedades físicas e químicas dos respectivos componentes, os quais, ao se combinarem formam um novo material com propriedades distintas dos materiais que lhes deram origem (KUILLA et al., 2010), (ASTM, 2017).

Compósitos poliméricos pertencem à essa classe de materiais híbridos, no qual a matriz de base polimérica é reforçada com algum outro material preenchedor previamente estabelecido, de acordo com a finalidade do novo material, cujas novas e consideráveis propriedades, normalmente, não as encontraríamos na matriz polimérica. A síntese de compósitos exige tanto uma quantidade em escala suficiente do material preenchedor, quanto sua dispersão e incorporação de forma homogênea em todo o corpo da matriz polimérica.

A flexibilidade de escolha de material preenchedor conduz às diversas aplicações e oferece a oportunidade de ampliar investigações básicas para novos materiais qualificados para diversas aplicações tecnológicas, tais como: revestimento de materiais metálicos de acabamento; filmes finos com significativa resistência mecânica e resistência a agentes químicos, resistência à fricção e isolamento elétrico, principalmente em cabos condutores (FARIA, 1999).

No rol da classe de polímeros, o homopolímero poli(fluoreto de vinilideno)- PVDF- atrai o interesse nos setores tecnológico e industrial devido às suas propriedades eletroativas e à sua termoestabilidade. Somado às essas características, o PVDF é considerado um dos polímeros com expressiva radio-resistência, além de ser um dos polímeros mais estudados como "membranas tecnológicas" nas últimas décadas, em processos de tratamentos de água (ELIMELECH; PHILLIP, 2011), (PENDERGAST; HOEK, 2011), purificação gasosa (ZHANG et al., 2013), processamento alimentício (CHARCOSSET, 2009) e indústria farmacêutica (ZAVISKA et al., 2013), (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2012), (KANG; CAO, 2014). Este homopolímero é um material flexível, leve ($\approx 1,9 \text{ g/cm}^3$), com excelente durabilidade e alta resistência mecânica à impactos. Suas propriedades mecânicas dependem dos fatores tempo, pressão e temperatura. Por ser ferroelétrico, possui propriedades piezo e piroelétricas, sem alteração de sua resposta em função de alterações do meio externo (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2012), (VINOGRADOV; HOLLOWAY, 2000). A homogeneidade na repetição dos monômeros para estruturação da cadeia polimérica pode, em muitos casos, estar sujeita à adição de outros monômeros, são os chamados de copolímeros, os quais são caracterizados por se tratar de um novo material poli-

mérico cujas novas propriedades podem apresentar semelhanças com as do homopolímero de origem. Na abrangência das propriedades ferroelétricas do PVDF, a introdução do comonômero TrFE, produz-se, assim o copolímero polifluoreto de vinilideno trifluoretileno, P(VDF-TrFE). O (PVDF-TrFE) é um copolímero semicristalino que apresenta propriedades piro, piezo e ferroelétricas, pertencendo à classe dos materiais eletroativos dielétricos, na medida em que suas propriedades sofrem mudanças quando ele é submetido a campo elétrico (FARIA, 1999).

Neste contexto, processo de síntese para novos materiais com maior potencial de condutividade térmica e elétrica a partir de compósitos de diversas matrizes poliméricas reforçados com materiais gráfiticos, entre eles, tem-se grafeno quimicamente modificado (CMG), o qual é muito explorado na área tecnológica (MILLER et al., 2003). Tanto o óxido de grafeno quanto o grafeno podem ser processados em uma ampla variedade de novos materiais, com características morfológicas distintas, onde as nanofolhas carbonosas podem servir como componente único, ou como reforço em polímeros e / ou nanocompósitos inorgânicos. Os compósitos de matrizes poliméricas (compósitos poliméricos) possuem uma gama de aplicação, em especial na indústria como sondas de temperatura, amplamente utilizadas na indústria aeroespacial, naval, biomédicas, militar, automobilística e química. Mais especificamente, na nanotecnologia e na fabricação de componentes eletrônicos e computacionais(ALEXANDRE; DUBOIS, 2000),(RAY; OKAMOTO, 2003),(LI et al., 2009).

Neste aspecto, podemos citar os trabalhos desenvolvidos por Mirony & Narkis (2001) que descreveram as propriedades elétricas e térmicas dos respectivos coeficientes positivo (PTC) e negativo (NTC) de temperatura em duas blendas poliméricas distintas, ambas reforçadas com carbono preto (CB): 1) matriz com poli(4-metil penteno-1)/polietileno de ultra - alto peso molecular(TPX/UHMWPE/CB); 2) matriz com poli(4-metil penteno-1)/ polietileno reticulado de ultra –alto peso molecular (TPX/XL-UHMWPE/CB). Eles observaram o aumento do efeito PTC nos compósitos TPX/XL-UHMWPE/CB(MIRONI-HARPAZ; NARKIS, 2001). Além de Yu et al.. (2007) que, avaliaram a condutividade térmica da resina epóxi ao reforça-la com OG e nanotubo de carbono de parede simples (SWNT). Eles observaram que a adição de 1% em peso de OG às resinas epóxi teve um efeito semelhante na melhoria da condutividade térmica para o preenchimento com 1% em peso de SWNT. Porém, o preenchimento da matriz com 5%wt de OG apresentou uma condutividade térmica quatro vezes maior em relação à resina pura (YU et al., 2007).

Liang et al.. (2009) observou a estabilidade térmica dos nanocompósitos com matriz de poliestireno reforçada com nanofolhas de grafeno (PS/GNS) em até 100⁰C superior ao PS puro. A condutividade elétrica do PS/GNS com apenas 2% de grafeno aumentou na ordem de 10⁸ vezes em relação ao PS puro(LIANG et al., 2009). No caso do PVDF, ANSARI; GIANNELIS (2009) demonstraram que o módulo de armazenamento (definido como sendo a razão entre a amplitude da tensão senoidal aplicada e a amplitude da deformação) do PVDF à temperatura ambiente (25⁰C) reforçado com apenas 2% de óxido de grafeno teve um aumento de aproximadamente

45,8% em relação ao PVDF puro.

No setor aeronáutico, pode-se citar avanços tecnológicos tais como o trabalho desenvolvido por Monetta *et al.* (2015) utilizaram folhas de grafeno na síntese de compósito com matriz de resina epóxi em aeronaves, de forma a potencializar a condutividade elétrica na estrutura, afim de amenizar danos causados por incidência de raios. Além disso, o grafeno é um candidato ideal para melhorar as propriedades anticorrosivas da resina, uma vez que absorve a maior parte da luz e fornece hidrofobicidade para repelir a água (MONETTA; ACQUESTA; BELLUCCI, 2015). Além do trabalho de Yokozeki *et al.* (2015) os quais sintetizaram e descreveram as propriedades mecânicas e elétricas do compósito polianilina/epoxi reforçada com vários dopantes, assim como também avaliaram a resistência aos danos causados por raios na estrutura de aeronaves revestidas com compósitos de polímero reforçado com fibra de carbono (YOKOZEKI *et al.*, 2015), (YOKOZEKI *et al.*, 2015), (KUMAR *et al.*, 2015), (HIRANO *et al.*, 2016), (KATUNIN *et al.*, 2017)

A interação entre materiais poliméricos e radiação eletromagnética é uma vertente muito explorada no meio científico. Em um dos trabalhos desenvolvidos por Kim *et al.* (2001) foi utilizado feixes de Ar^+ de baixa energia (inferior a 5 keV) para modificar a superfície de polietileno de alta densidade (HDPE) de forma a melhorar a adesão das múltiplas camadas de suas respectivas blindagens no substrato polimérico (KIM *et al.*, 2001). Ao passo que, Fujimori *et al.* (2011) observou uma maior atenuação de raios X em nanocompósitos com nanotubos de carbono (CNTs), em relação ao grafite pirolítico altamente orientado (HOPG). Eles também demonstraram que fibras de poliéster revestidas com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) com espessura de 27 nm atenuou 70% dos fótons de raios X de 17,5 keV. Inesperadamente, o coeficiente de atenuação dos MWCNTs aumentou ao reduzir-se a espessura da amostra. Este fenômeno não pode ser explicado pela teoria de absorção de raios X já estabelecida. Sendo assim, nanomateriais contendo nanotubos de carbono têm sido estudados visando à utilização em blindagem de raios X (FUJIKAWA; ARAI, 2009), (FUJIKAWA, 2009), (SAWADA; MURAKAMI; NAGAOSA, 2006), (FUJIMORI *et al.*, 2011).

Neste contexto, diferentes compósitos poliméricos reforçados com óxidos metálicos têm sido empregados como materiais atenuadores de radiação, substituindo, em muitos casos, materiais contendo chumbo, tanto na indústria aeroespacial quanto em procedimentos de intervenção radiológica, tais como a fluoroscopia, mamografia e exames radiográficos, os quais fornecem doses radioativas acima dos limites estabelecidos para a pele. Isso porquê, apesar de os compósitos poliméricos apresentarem menor eficiência em relação ao chumbo, em blindagens da radiação, eles possuem outras vantagens, tais como maior estabilidade química, são consideravelmente mais leves e flexíveis, além de um menor custo de obtenção, o que torna suas estruturas objeto de investigação em buscas de novos compósitos poliméricos atenuadores de radiação (MILLER *et al.*, 2003), (KUILLA *et al.*, 2010), (LI *et al.*, 2013), (KIM; PARK; SEO, 2015), (LI *et al.*, 2016), (LI *et al.*, 2017).

O trabalho de Nambiar (2013), por exemplo, baseou-se na atenuação em 100%, feixes de raios X gerados em tubo de 60 kV utilizando compósito polimérico (3,73 mm) cuja matriz foi polidimetilsiloxano ((CH₃)₂SiO) preenchido com 44,44wt% de óxido de bismuto. Ainda, os estudos de Fontainha *et al.* (2016) demonstraram que compósitos poliméricos P(VDF-TrFE) reforçado com 10% de ZrO₂ e apenas 1,0 mm de espessura, possuem resultados satisfatório em blindagem de radiação na área médica, uma vez que, podem atenuar 60% do feixe de raios X em procedimentos radiológicos. Tem-se também os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de Zhenhao Li (2016), os quais mostraram a viabilidade na blindagem com filmes poliméricos de PMMA / MWCNT com espessura de 3 mm, em missões espaciais gerou 5% menos nêutrons secundários em relação ao alumínio quando exposto à radiação de prótons de alta energia no espaço (radiação cósmica: 1MeV – 1 GeV) (NAMBIAR; OSEI; YEOW, 2013),(FONTAINHA *et al.*, 2016), (LI *et al.*, 2016).

O presente trabalho se insere nesse contexto. A investigação consistiu em sínteses de nanocompósitos de matriz polimérica e estudo das suas propriedades atenuadoras de raios X, na faixa de energia entre 6 e 33 keV, correlacionando-as com as propriedades estruturais dos novos materiais híbridos sintetizados. Em virtude de o homopolímero PVDF apresentar boas propriedades de radio-resistência, ele será utilizado como matriz polimérica. Assim, o PVDF foi preenchido com materiais metálicos: óxido de bário (BaO), e sulfato de bário nanoparticulado (BaSO₄). Esses, foram reforçado com materiais grafíticos, a dizer: Nanotubo de Carbono de Múltiplas Camadas (MWCNT), grafite pirolítico (PG), fuligem e óxido de grafeno (OG). Obtivemos, enfim resultados promissores em nanocompósitos reforçados com óxido de grafeno.

O trabalho está organizado em 5 capítulos. No capítulo 2, abordamos o referencial teórico sobre as propriedades do PVDF, do grafeno e óxido de grafeno e contextualizamos a utilização desse material grafítico como potencializador com matrizes poliméricas de PVDF em diversas áreas técnicas-científicas, enfatizando, claro, sua aplicabilidade no campo de atenuação de radiação de raios X. Sendo assim, abordamos, também neste capítulo, a interação da radiação com a matéria em suas várias vertentes, incluindo seus efeitos em materiais poliméricos e finalizamos este capítulo, revisando os métodos de caracterização mais frequentes em amostras poliméricas. No capítulo 3, descrevemos a rota experimental de sínteses e caracterização estrutural e ótica das mesmas. Resultados e discussões referentes aos procedimentos experimentais, com suas respectivas especificidades, estão relatadas no capítulo 4 em três trabalhos experimentais, dos quais dois foram publicados e o outro, apresentada em congresso. Finalmente, no capítulo 5 está a compilação da conclusão de toda pesquisa na preparação da amostras, o estudo de suas características estruturais e respectivas interferência na propriedade atenuadora dos nanocompósitos poliméricos aqui propostos.

Vale reforçar, no entanto que o interesse principal desse trabalho está na obtenção de nanocompósitos de matriz de PVDF, reforçados com óxido de grafeno e metais atenuadores como alternativa para blindagem de raios X e revestimento de materiais expostos às doses de

radiação.

1.1 Objetivos

O objetivo geral do trabalho é investigar a eficiência de atenuação da radiação de fótons de raios X em nanocompósitos preenchidos com metais atenuadores e reforçados com óxido de grafeno.

Objetivos específicos:

- Investigar os processos de degradação do PVDF com diferentes pesos moleculares em relação à formação das cadeias oxidadas no processo de radio degradação;
- Investigar a melhor rota de síntese de nanocompósitos poliméricos preenchidos com óxidos e sulfatos metálicos, reforçados com óxido de grafeno, considerando a dispersão, a espessura e a maleabilidade;
- Comparar a eficiência atenuadora de raios X com energia de 6,9; 8,04; 17,5 e 22,1 keV entre nanocompósitos de matriz PVDF preenchidos com materiais gráfitico;
- Investigar as características de blindagem dos compósitos poliméricos preenchidos com metais atenuadores e reforçados com óxido de grafeno reduzido dispostos em camadas de PVDF/rOG e P(VDF–TrFE)/BaO.

2 Revisão bibliográfica

2.1 PVDF

PVDF é um polímero semicristalino, com grau de cristalinidade em torno de 60 a 70%, cuja cadeia consiste em macromoléculas, resultantes da sequência unitária elementar (monômero) de $(\text{CH}_2=\text{CF}_2)_n$. As cadeias cristalinas no PVDF se agrupam formando *lamelas* e, estas podem fazer parte de um arranjo maior, constituído por diversas ramificações, formando as *fibrilas*. Em alguns polímeros pode-se encontrar ainda outra macroestrutura formada pelo crescimento radial das fibrilas: são as chamadas esferulitas. Assim, a formação e dimensões típicas do PVDF, seguem a sequência Rede Cristalina (1 Å) – Lamela individual (100 Å) – Estrutura Lamelar helicoidal (500 Å) – Ramificações fibrilares (1 μm) – esferulitas (1 mm) (vide Figura 1).

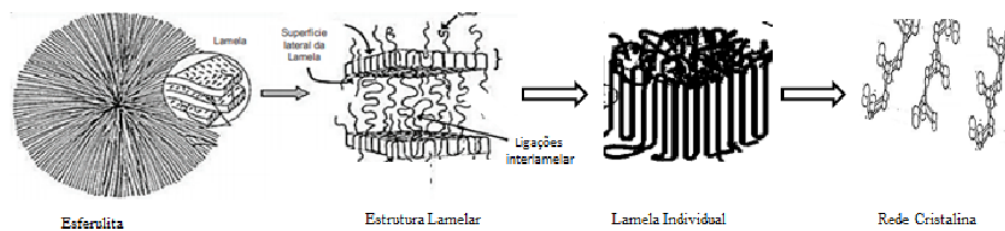


Figura 1 – Representação esquemática estrutural esferulítica do PVDF (adaptado de Wenzhong Ma et al, 2007(MA et al., 2007)).

A conformação da cadeia no PVDF resulta da combinação dos dois arranjos de ligação com menor energia potencial interna proveniente das interações eletrostáticas entre as cadeias. Em tais arranjos, os monômeros formam ângulos de 180° ou de $\pm 60^\circ$ entre si, denominadas ligação “trans” ou “T” e ligação “gauche \pm ” ou “G \pm ”, respectivamente, conforme representado na Figura 2.

A partir destas conformações, obtêm-se os segmentos TTT, TG⁺, T2G⁺, T3G⁺, TG⁻TG⁺ etc, cuja combinação determinará as características macroscópicas da estrutura cristalina do polímero. Neste trabalho, utilizamos o homopolímero PVDF e o copolímero P(VDF-TrFE). Destacamos as conformações referentes ao PVDF, essas, classificadas, basicamente em quatro fases distintas: fase α (I), fase β (II), e fase γ (III) e fase δ (IV), as quais estão representadas na Figura 3(Kochervinskii, 1996),(ABDALLA; OBAID; AL-MARZOUKI, 2016).

O PVDF e respectivos copolímeros apresentam excelentes características eletro-ativas, devido ao momento dipolo da cadeia, o qual varia de acordo com a fase cristalina do polímero. Tais momentos ocorrem devido à diferença entre a eletronegatividade dos átomos fluoritas (alaranjados), carbono (cinzas) e hidrogênio (brancos).



Figura 2 – Representação esquemática dos segmentos de cadeia do PVDF na conformação a) trans e gauche ($TG^+ TG^-$) e b) trans (TTT) (adaptado de Jalarvo et al., 2015 (JALARVO et al., 2015)).

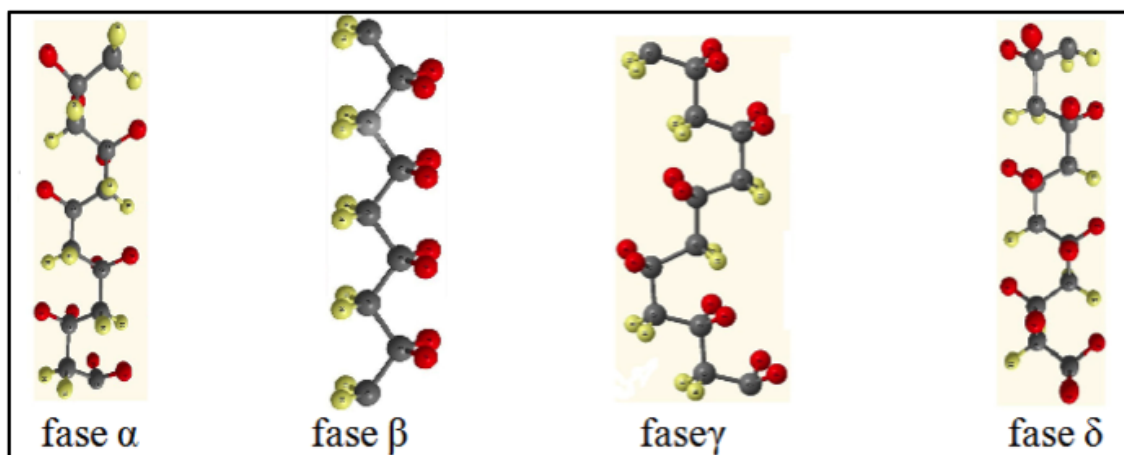


Figura 3 – Representação esquemática das conformações de cadeias mais comuns do PVDF. a) fase α , b) fase β , c) fase γ , d) fase δ . (fonte: adaptado de KABIR et al. 2017).

A fase α apresenta o sistema ortorrômbico cuja cristalização ocorre a partir da fusão em várias temperaturas, seguida por alto ou moderado resfriamento. Em temperatura acima de 110°C esta fase ocorre predominantemente na estrutura cristalina do PVDF (GREGORIO, 2006),(ZHONG et al., 2011). É a fase com maior estabilidade, uma vez que sua conformação molecular apresenta momento dipolo total nulo (ou paraelétrica) com menor energia potencial devido ao arranjo das cadeias do PVDF no interior das lamelas. Estas formam, predominantemente, ligações torcionais TG^+TG^- , de tal forma que, os dipolos elétricos CF_2 são dispostos em componentes com maior distanciamento antiparalelos e perpendiculares ao eixo da cadeia. Esses dipolos se anulam ao formar a malha cristalina elementar do polímero, caracterizando assim, uma fase paraelétrica em todo o polímero, conhecida como fase α ou fase II do PVDF(Basset,

1982).

A estrutura da cadeia na fase β é de simetria polar, pertencente ao grupo espacial Cm2m (ortorrômbico) (ABDALLA; OBAID; AL-MARZOUKI, 2016). As propriedades piezo e piro ferroelétrica do PVDF são fortemente associadas à esta fase elementar do polímero o que faz desta fase morfológica do PVDF, a de maior interesse industrial. A fase β , cujo momento dipolo é não nulo, pode ser obtida a partir da fase α através de deformação mecânica, e, por ser termodinamicamente mais estável. A fase β também pode ser obtida pela cristalização por fusão da fase α em solução de dimetilacetamida (DMAc) (GREGORIO; CESTARI, 1994) ou ainda pela aplicação de um intenso campo elétrico, cerca de 10^5 V/mm, perpendicular à cadeia do polímero em fase (YU et al., 2009), (MIRFAKHRAI; MADDEN; BAUGHMAN, 2007).

A fase γ , cuja conformação é T_3GT_3G' , possui célula unitária polar, com momentos de dipolo menores em relação à fase β . Esta fase pode ser obtida pelo processo de fusão por super resfriamento ou através de agentes nucleantes. As moléculas na fase γ apresentam uma conformação $T_3G^- T_3G^+$, em uma estrutura monoclinica. Sua estrutura é similar à fase β (WEINHOLD; LITT; LANDO, 1980), (MIYAZAKI et al., 2008), (WANG et al., 2017), (CAI et al., 2017), (CHANG et al., 2010), (JIA et al., 2015).

A fase δ é obtida pela rotação de 180° de cadeias alternadas da rede α , sob a ação de campos elétricos muito elevados ($\sim 10^5$ V/mm). Sendo sua conformação cristalina similar à fase α diferindo, por sua vez, na orientação dos momentos de dipolo dentro da célula unitária. Esta fase pertence ao sistema ortorrômbico P2cn (KIM; LEE; PORTER, 1998), (SATAPATHY et al., 2011), (SATAPATHY et al., 2008).

2.1.1 Polifluoreto de vinilideno-trifluoretileno - P(VDF-TrFE)

Polifluoreto de vinilideno-trifluoretileno, P(VDF-TrFE), é um copolímero sintetizado a partir da adição do comonômero fluorado TrFE ($CH_2=CHF$) de forma aleatória na cadeia do homopolímero PVDF ($CH_2=CF_2$) $_n$. Vale ressaltar que a adição do referido copolímero se deve ao fato da sua composição fluorada ser um fator que potencializa a ferroeletricidade do PVDF, uma vez que a adição de comonômeros fluorados pode levar a produção de copolímeros que apresentam também propriedades ferroelétricas, assim como o referido homopolímero. Os monômeros do TrFE auxiliam na maior formação de irregularidades na fase cristalina (os chamados defeitos cristalinos) devido à sua alta barreira rotacional. Assim como todo copolímero, o P(VDF-TrFE) apresenta a transição ferro-paraelétrica abaixo da temperatura de fusão do homopolímero (no caso, PVDF); a cristalinidade de seus filmes, ao contrário do seu precursor (PVDF) pode ser aumentada por tratamento térmico.

2.2 Grafeno

Grafeno constitui-se da monocamada plana bidimensional (2D) de átomos de carbono, organizados periodicamente em uma rede hexagonal, o que origina sua estrutura semelhante ao favo de mel, como representado na Figura 4.

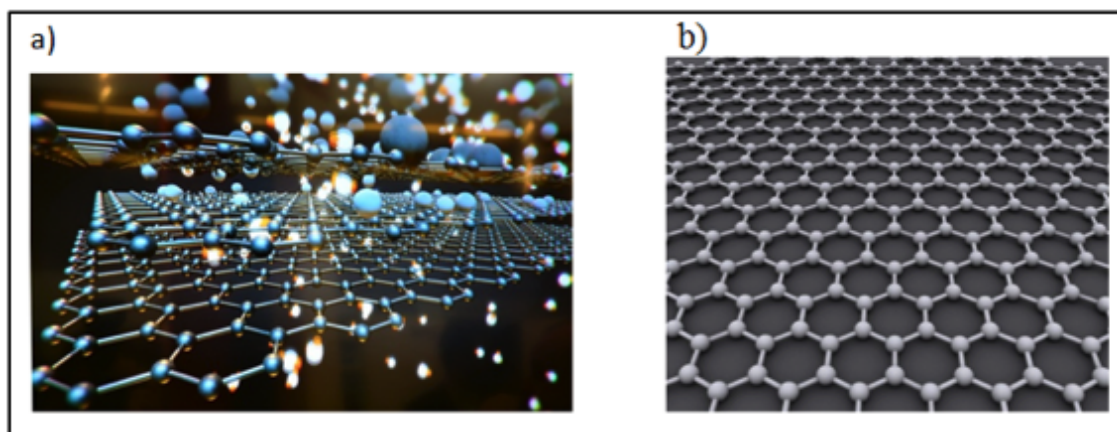


Figura 4 – Representação da estrutura do (a) grafeno disposto em camadas e (b) monocamada do grafeno. (Fonte: <http://minasfazciencia.com.br/2019/01/01/grafeno-recurso-tecnologico/> e <http://minasfazciencia.com.br/2018/02/02/obtencao-do-grafeno-partir-do-grafite/?platform=hootsuite>)

Teoricamente, o grafeno (ou grafite 2D) tem sido estudado desde a década de 40 para descrever as propriedades de vários materiais gráfiticos. Na década de 80, já se sabia que o OG era a base primária para a obtenção de materiais 3D, porém, para a ciência contemporânea, seria impossível sua existência isolada, em estado livre, devido sua instabilidade química e eletrônica em relação às estruturas cristalinas estáveis de seus “derivados” tais como fuligem (carbono amorfo), fulereno e nanotubos , (WALLACE, 1947), (MCCLURE, 1956), (SLONCZEWSKI; WEISS, 1958), (MAHANTI; MURRAY; KEMENY, 1985).

Outros materiais gráfiticos com diferentes distribuições dimensionais podem ser obtidos a partir dessa organização estrutural da rede cristalina do grafeno. De uma única folha de grafeno enrolada em 0D origina-se o fulereno, enrolando-se essa mesma folha em 1D, obtemos o nanotubo de carbono; já, o empilhamento em várias camadas em 3D do grafeno, temos o conhecido grafite (vide Figura 5).

Em 2004, um grupo de pesquisa chefiado por Novoselov et al., (2004) conseguiu o feito de isolar a folha com espessura atômica composta por carbono de geometria hexagonal - o grafeno. Desde então, esse material tem sido alvo de muitos estudos e pesquisas. Esta descoberta rendeu aos pesquisadores o prêmio Nobel de Física em 2010. Todas as propriedades eletrônicas do grafeno são provenientes das bandas de energia próximas ao ponto de Dirac.

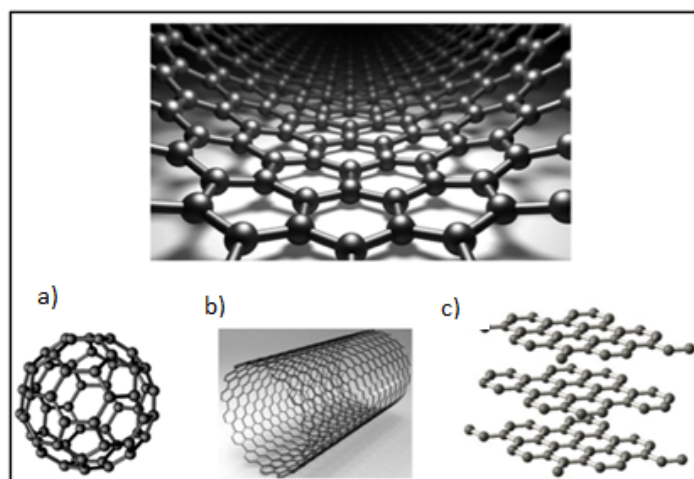


Figura 5 – Estrutura teórica do a) fulereno, b)nanotubo de carbono e c)grafite obtidos a partir da estrutura do grafeno (Fonte: <https://astroquimica.wordpress.com/2015/08/04/fulerenos-no-espaco-mais-uma-forma-complexa-de-carbono-descoberta-no-espaco/>).

Na vizinhança desse ponto, a condução eletrônica exibe uma relação de dispersão relativística no limite de baixas energias, isto é, os elétrons se comportam como férmions, com massa de repouso nula e com “velocidade da luz” efetiva de $c \simeq 10^6$ m/s (ZHANG et al., 2005), (NOVOSELOV et al., 2005), (NOVOSELOV, 2004).

Os átomos de carbono que formam a folha de grafeno possuem hibridização sp^2 . Nesta configuração os quatro elétrons de valência ligam-se, covalentemente com os e^- dos átomos da vizinhança dando origem às ligações σ (orbitais p_x e p_y) paralelas ao plano da folha. O quarto elétron de valência não se hibridiza e forma, assim, ligação π (orbital p_z) perpendicular ao plano da folha. Sabe-se que são esses elétrons (da ligação π) os responsáveis pela condução elétrica no grafeno uma vez que podem se locomover com maior facilidade na rede por estarem mais fracamente ligados ao átomo. No caso do grafeno, os elétrons da ligação σ não participam da condução elétrica.

O grafeno representa uma era da tecnologia disruptível, uma vez que, seu uso ou substituição em materiais já existentes, veem apresentando melhorias tecnológicas significativas em várias áreas da ciência, devido a suas características surpreendentes, tais como boa resistência mecânica e condutividade térmica, o grafeno pode apresentar transporte balístico (pouco espalhamento), além de mobilidade portadores de carga (par elétron-buraco) muito alta. Essas características invisíveis ao olho humano permitem estabelecer um paralelo com nosso mundo visível: o grafeno é cerca de 200 vezes mais forte que o aço, sua condutividade elétrica é aproximadamente 100 vezes maior em relação ao cobre, é um exímio condutor térmico. Tais propriedades contrastam com sua flexibilidade, transparência e leveza (BLAKE et al., 2007), (GHOSH et al., 2008), (SOLDANO; MAHMOOD; DUJARDIN, 2010), (LEE et al., 2008), (ZHU et al., 2010).

Outra notável característica do grafeno está relacionada à sua capacidade de absorção de radiação eletromagnética: uma monocamada de grafeno absorve cerca de 2,3% de luz branca incidente. A Tabela 1 estabelece um paralelo entre as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do grafeno com CNT e o polímero (HDPE). A força elástica do grafeno é semelhante ou ligeiramente superior à do CNT, mas muito superior ao HDPE (VIEGAS et al., 2017), (LI et al., 2015), (NAIR et al., 2008), (RUBRICE et al., 2016).

Tabela 1 – Propriedades do grafeno, CNT e polímeros HDPE.

Material	Força elástica	Condutividade térmica (W/mK)	Condutividade elétrica (S/m)	Referências
Grafeno	130–1000 GPa	$(4,84–5,30) \times 10^3$	7200	(BALANDIN et al., 2008) (BALOG et al., 2010)
CNT	60–150 GPa	3500	3000–4000	(SPITALSKY et al., 2010) (ITKIS et al., 2007)
Polímero HDPE	18–20 MPa	3–5	–	(LI; CHEN, 2007) (Chrissafis et al., 2009)

Apesar do grafeno ser o material precursor de uma nova era científica tecnológica e industrial, sua obtenção ainda é extremamente onerosa e complexa, além da estabilidade química desse material carbônico ainda ser um desafio. Por outro lado, a modificação química como óxido de grafeno (CMG), gerado a partir do óxido de grafite, tem-se mostrado uma rota promissora para atingir a produção em massa de materiais com potencialidades atribuídas ao grafeno.

2.2.1 Óxido de grafeno

Óxido de grafeno (OG) apresenta-se como CMG de expressiva relevância, devido às suas propriedades muito próximas ao grafeno combinados ao baixo custo do grafite. De modo geral, o OG ainda se assemelha a uma folha de espessura atômica de carbono, cujos defeitos na rede (homogênea) cristalina são produzidos pela introdução covalentemente de grupos funcionais oxigenados no plano da estrutura cristalina. Esse novo arranjo estrutural no OG, resulta em átomos de carbono com hibridização sp^2 (os quais são característicos do grafeno) e sp^3 . Esse controle na fração relativa dos átomos de carbono sp^2 , possibilita explorar as propriedades ópticas e elétricas do OG (LOH et al., 2010).

A proposta teórica sobre a estrutura cristalina do óxido de grafeno mais aceita atualmente está representada na Figura 6, uma vez que, para a ciência, o processo de expansão térmica e oxidação do óxido de grafite para produção do OG baseia-se na introdução de oxigênio funcionalizado, tais como grupos epóxi, cetonas, grupos carboxílicos, hidroxilas na contínua rede aromática do grafeno (ZHU et al., 2010), (PENDOLINO; ARMATA, 2017).

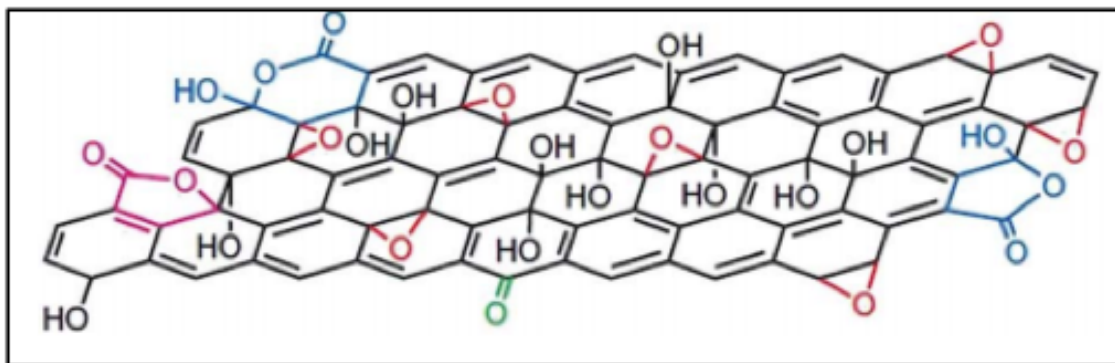
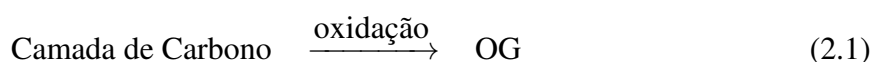


Figura 6 – Proposta da estrutura cristalina do óxido de grafeno (Fonte: Gao et al., 2009 (GAO et al., 2009)).

De modo geral, OG é sintetizado a partir da oxidação do grafeno, seguindo a equação:



2.2.1.1 Métodos de síntese do Óxido de Grafeno

Dentre os vários métodos de obtenção do OG, três se destacam: o método de Brodie, método de Staudenmaier e o método Hummers (BRODIE, 1859), (STAUDENMAIER, 1898), (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), (PENDOLINO; ARMATA, 2017).

Neste trabalho, a obtenção do óxido de grafeno se deu pelo método Hummers melhorado relatado por Marcano et al., (2010) (MARCANO et al., 2010). O método dos Hummers (KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4) é o método mais comum usado para a preparação de óxido de grafeno (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), no entanto, é recorrente seu uso com determinadas variações (MARCANO et al., 2010), (OLIVEIRA et al., 2016), (CHEN et al., 2015). O método melhorado utilizado é feito excluindo o NaNO_3 , aumentando a quantidade de KMnO_4 e realizando a reação em uma mistura 9: 1 de H_2SO_4 : H_3PO_4 . Este método melhorado fornece uma maior quantidade de material de grafeno oxidado hidrofílico em comparação com o método de Hummers. No que diz respeito ao seu estado de dispersão, GO foi disperso em meio aquoso (pH 12, 0.8 mg / mL) por sonicação em um Sonics Vibracell VCX 500, com 750 W – 20 kHz, durante 30 min.

Durante as últimas décadas, o OG tem sido estudado em várias áreas de pesquisa e desenvolvimento tecnológicos, tais como materiais relacionados a matrizes energéticas (GEORGAKILAS et al., 2016), (LIANG et al., 2009), (LIANG; LUO; ZHI, 2009), (LEE et al., 2011), sensores eletromagnéticos (LOH et al., 2010), (LU; OCOLA; CHEN, 2009), transistores de efeito de campo (FET) (SUDIBYA et al., 2011), (JOUNG et al., 2010) e aplicações biomédicas (CHUNG et al., 2013), (SINGH et al., 2012), (DREYER et al., 2010).

2.3 Interação da radiação eletromagnética com a matéria

As radiações na faixa de energia dos raios X e gama são as radiações de interesse neste trabalho. As radiações que não possuem carga, como as radiações eletromagnéticas são denominadas de radiações indiretamente ionizantes, uma vez que, transferem energia para elétrons, sem que ocorra interação coulombiana (eletrônica), nos quais os elétrons ao serem excitados por essa transferência de energia, irão provocar novas ionizações. Este tipo de radiação pode percorrer espessuras consideráveis dentro de um material, sem interagir com o meio. Essas radiações, chamadas de radiações indiretamente ionizantes, devido às suas propriedades ondulatórias, penetram no material, interagem e podem transferir, parcialmente, sua energia para elétrons individualmente e esses provocarão novas ionizações. Este poder de penetração depende da seção de choque de interação que pode absorver ou espalhar a radiação incidente, cuja probabilidade de interação depende muito do valor de sua energia (Tauhata et al., 2013).

Quando a energia dos fótons ultrapassa o valor da energia de ligação dos nucleons, cerca de 8,5 MeV, podem ocorrer as reações nucleares. Assim, radiações eletromagnéticas com energia entre 10 e 50 MeV podem ativar a maioria dos elementos químicos com os quais houver interação. Nesta região de energia ocorrem as denominadas *reações fotonucleares por ressonância gigante*.

Os principais modos de interação da radiação na região de raios X interagir com a matéria, excluindo as reações nucleares são: *efeito fotoelétrico*, o *efeito Compton* e a *produção de pares*.

2.3.1 Efeito fotoelétrico (κ)

O efeito fotoelétrico, representado na Figura 7, é caracterizado pela transferência total da energia da radiação X ou gama a um único elétron orbital, o qual é expelido com uma energia cinética K bem definida quantitativamente pela equação 2.2.

$$K = h\nu - Be \quad (2.2)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação e Be é a energia de ligação do elétron orbital.

O efeito fotoelétrico é predominante para elementos químicos de alto número atômico Z . A probabilidade de ocorrência aumenta com Z^4 e decresce rapidamente com o aumento da energia. Para o chumbo, é predominante em energias inferiores à 0,6 MeV e para o alumínio para energias menores que 0,06 MeV.

Para os elétrons do mesmo átomo, a probabilidade de ocorrência do efeito fotoelétrico é maior para os que possuem maior energia de ligação, isto é, os elétrons das camadas K, L e M.

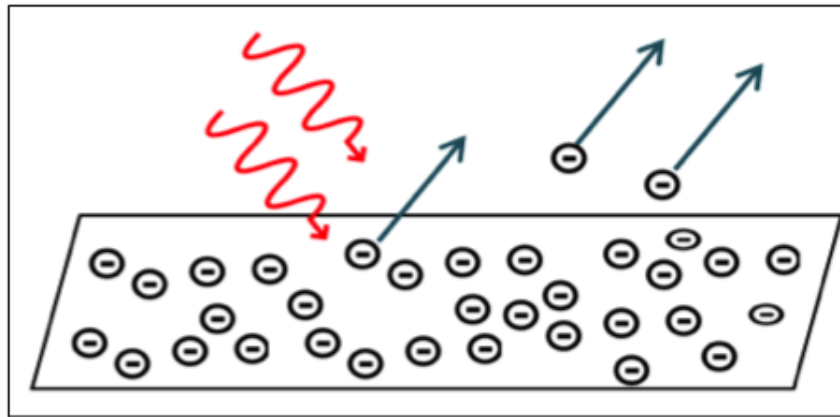


Figura 7 – Representação do Efeito Fotoelétrico.

A seção de choque atômica para o efeito fotoelétrico varia aproximadamente com $(h\nu)^{-2}$. Mais de 80% das interações primárias ocorrem na camada K, quando a interação com essa camada é permitida. Quando a energia do fóton atinge a energia de ligação da camada K, há então uma descontinuidade na curva que descreve a probabilidade de interação em função da energia, chamada de pico de absorção K (Tauhata et al., 2013).

2.3.2 Efeito Compton

Ao contrário do efeito fotoelétrico, no efeito Compton, representado na Figura 8, o fóton é espalhado (e não totalmente absorvido) ao transferir somente parte de sua energia para o elétron de baixa energia de ligação continuando existente dentro do material em outra direção e com menor energia. Essa transferência energética (após colisão inelástica) é “aleatória” uma vez que seu valor depende diretamente, do ângulo de incidência do fóton. Assim, a informação associada ao elétron emergente é irrelevante sob o ponto de vista da detecção da energia do fóton incidente.

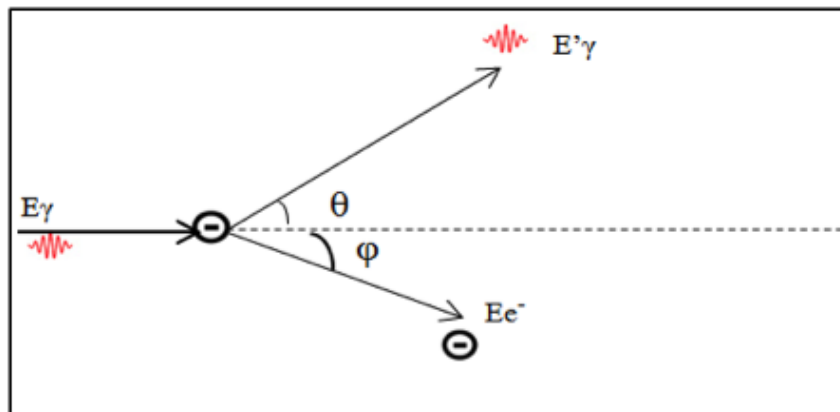


Figura 8 – Representação do Efeito Compton.

A energia do fóton espalhado E'_γ depende da energia do fóton incidente E_γ e do ângulo de espalhamento θ , em relação à direção do fóton incidente, dada pela expressão,

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \alpha(1 - \cos \theta)} \quad (2.3)$$

onde

$$\alpha = \frac{E_\gamma}{m_0 c^2} \quad (2.4)$$

Podemos concluir a partir da equação 2.3 que a energia do fóton espalhado será máxima para $\theta = 0^\circ$ e mínima para $\theta = 180^\circ$. A energia cinética do elétron ejetado, T , é máxima para este caso e igual a,

$$T = T_{\max} = E_\gamma \left(\frac{2\alpha}{1 + 2\alpha} \right) \quad (2.5)$$

O formalismo físico-matemático descrito nas equações acima foi simplificado à semelhança de uma colisão mecânica abordada pela ótica da física clássica e, assim, as expressões puderam ser obtidas facilmente. Entretanto, na descrição da Física Quântica, a interação da radiação (no nosso caso, o fóton) com o elétron, é tratada no formato de probabilidades de eventos de ocorrência das secções de choque a nível microscópicos. Nesta descrição, são envolvidos o formalismo de Dirac (Dirac, 1971).

A probabilidade da ocorrência do efeito Compton é maior à medida que o valor da energia da radiação eletromagnética é significativamente maior em relação à energia de ligação do elétron que sofre a incidência, a ponto de, considerá-la desprezível em relação à energia da radiação incidente.

O cálculo da secção de choque de espalhamento Compton, descreve o evento como resultado de dois processos:

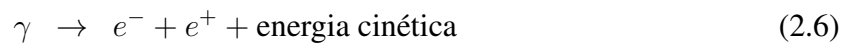
1. O fóton incidente ($E_\gamma = h\nu_0$) é totalmente absorvido pelo elétron, cujo momento é de $h\nu_0/c$. Na transição para o estado final, o elétron emite o fóton $E'_\gamma = h\nu'$.
2. O elétron que emitiu o fóton $h\nu$, atinge o momento de $(-h\nu/c)$, ficando então presentes na interação dois fótons: $h\nu_0$ e $h\nu'$. Na transição para o estado final, o fóton $h\nu_0$ é absorvido pelo elétron.

O processo de espalhamento Compton, portanto, é composto pela secção de choque total de colisão σ_c , a qual é a resultante do somatório entre a secção de choque de espalhamento (emissão de radiação gama ${}_s\sigma_c$) e secção de choque de absorção de energia do fóton ${}_a\sigma_c$.

Em interações de fótons de baixa energia com elétrons de alta energia de ligação muito ligados, pode ocorrer uma interação apenas de dispersão entre o átomo absorvente e o fóton incidente, cuja perda de energia é desprezível, mudando simplesmente sua direção. Esse tipo de interação é denominado espalhamento Compton coerente e a direção de espalhamento predominante é para frente. O espalhamento Compton tem maior probabilidade de ocorrência para baixas energias dos fótons e para valores altos de Z .

2.3.3 Produção de Pares (τ)

Para se entender bem esse tipo de processo, precisaríamos ter alguma noção da Teoria da Relatividade Especial de Einstein, a qual associa massa e energia. A formação de pares é uma das consequências da equivalência massa-energia, fundamentadas através da Teoria da Relatividade Especial de Einstein. Aplicando-se na interação da radiação com a matéria, a formação de pares ocorre através da interação fóton-núcleo com energia mínima do fóton de 1,022 MeV ($2mc^2 = 1,022 \text{ MeV}$) e transferência total da energia para o núcleo dando origem ao par de partículas elétron-pósitron, por meio da reação



ambas cargas (elétron e pósitron) transferem a energia cinética obtida para o meio material, sendo que o pósitron volta a se combinar com outro elétron do meio (em milionésimo de segundo) dando origem a 2 fótons, cada um, basicamente, com a mesma energia de 511 keV (EISBERG; RESNICK, 1979).

2.3.4 Efeito fotoelétrico, Compton e produção de pares e respectivos níveis de energia

O efeito fotoelétrico é predominante para todos os materiais em energias de fótons mais baixas, porém, à medida que a energia aumenta, as interações por efeito Compton passa a ser o efeito dominante. Continuando a aumentar a energia do fóton, acima da energia de 1,022 MeV, a produção de pares passa a ser a principal interação de fótons com a matéria.

2.4 Coeficiente de Atenuação Linear (μ)

A interação da radiação gama ou raios X com material de espessura x , divide-se, basicamente, em três fenômenos: espalhamento, absorção (ambos descritos na seção acima), além, é claro de uma fração que atravessa o material sem interagir. A intensidade I do feixe emergente está associado à energia do feixe incidente $h\nu$ (I_0), pela equação de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.7)$$

onde μ é a probabilidade do feixe sofrer atenuação, por unidade de espessura atravessada no material, devido a eventos de espalhamento Compton, absorção fotoelétrica ou formação de pares denominada *Coefficiente de Atenuação Linear Total*. Assim, desconsiderando as reações foto nucleares, o coeficiente de atenuação linear total pode ser escrito como:

$$\mu = \kappa + \sigma + \tau \quad (2.8)$$

a qual, κ corresponde ao efeito fotoelétrico; σ , ao espalhamento compton e τ , à produção de pares. Quanto maior a distância atravessada pelo feixe dentro do material, maior será o número de fótons perdidos e menor será a intensidade do feixe emergente. A Figura 9 ilustra a variação na intensidade dos fótons de raios X com energia de 60 keV em função da espessura de uma blindagem de chumbo, cuja probabilidade de atenuação do feixe é de 100% em um centímetro percorrido, ou seja, o coeficiente de atenuação linear é 1 cm^{-1} .

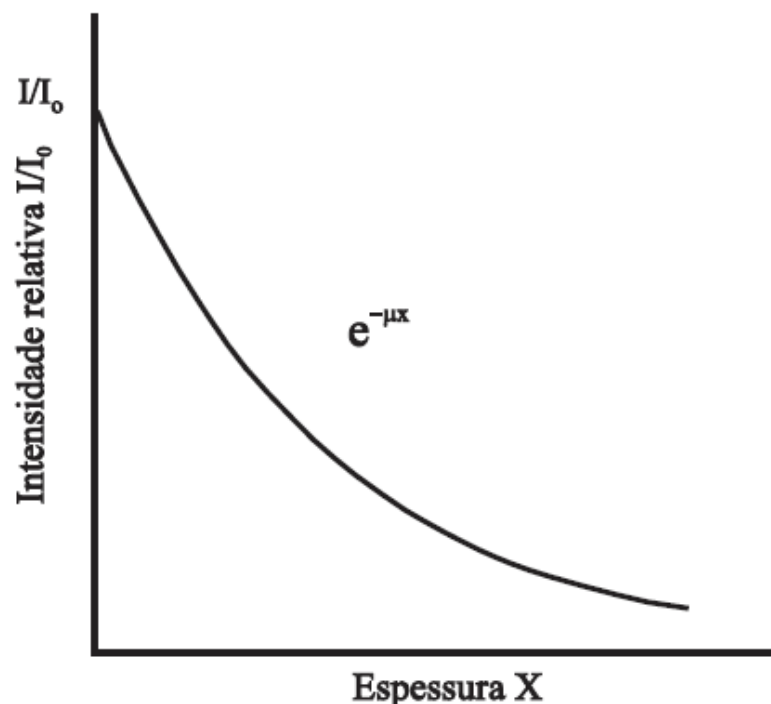


Figura 9 – Atenuação dos fótons de raios X com energia de 60 keV em função da espessura de uma blindagem de chumbo (Retirado de (Tauhata et al., 2013)).

A unidade de medida do coeficiente de atenuação linear indica que a interação dos fótons ao longo de seu percurso através da espessura do material está inversamente relacionado à distância média que o fóton percorre antes de interagir; e é determinada pela energia E dos fótons individuais incidentes, o número atômico Z e a densidade ρ do material absorvedor (Tauhata et al., 2013).

2.4.1 Coeficiente de atenuação em massa

Além das variáveis aqui já mencionadas que influenciam no valor do coeficiente de atenuação do material (I , I_0 e x), a interação dos fótons ao longo de seu percurso varia com o estado físico para o mesmo material. Assim, por exemplo, a água pode possuir valores diferentes de seus coeficientes de atenuação de acordo com a fase que se encontra (vapor, líquido ou sólido); analogamente, o coeficiente de atenuação do carbono depende de suas formas alotrópicas: grafite, diamante ou pó. Para reduzir o número de variáveis em relação à atenuação, convencionalmente, é utilizado o coeficiente de atenuação mássica (μ/ρ), cujo valor é expresso pela razão entre os coeficientes de atenuação linear e a respectiva densidade do material, tornando-os independentes de sua fase. *O valor do coeficiente de atenuação mássico* pode ser obtido na literatura, em função da energia I_0 . Em grande parte deste trabalho, utilizaremos μ/ρ com o auxílio do aplicativo X-COM, disponível em <https://www.nist.gov/pml/xcom-photon-cross-sections-database>. O coeficiente de atenuação mássico é comumente expresso em μ/ρ . Assim, temos:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\kappa}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho} + \frac{\tau}{\rho} \tag{2.9}$$

A atenuação dos feixes de fótons para todo material em função de suas respectivas densidades é calculado na equação Beer-Lambert da seguinte forma:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho x} \tag{2.10}$$

A Figura 10 representa os coeficientes de absorção mássicos do Al e do Pb através dos processos de interação da radiação κ , σ e τ para fótons com energia entre 0 e 100 keV.

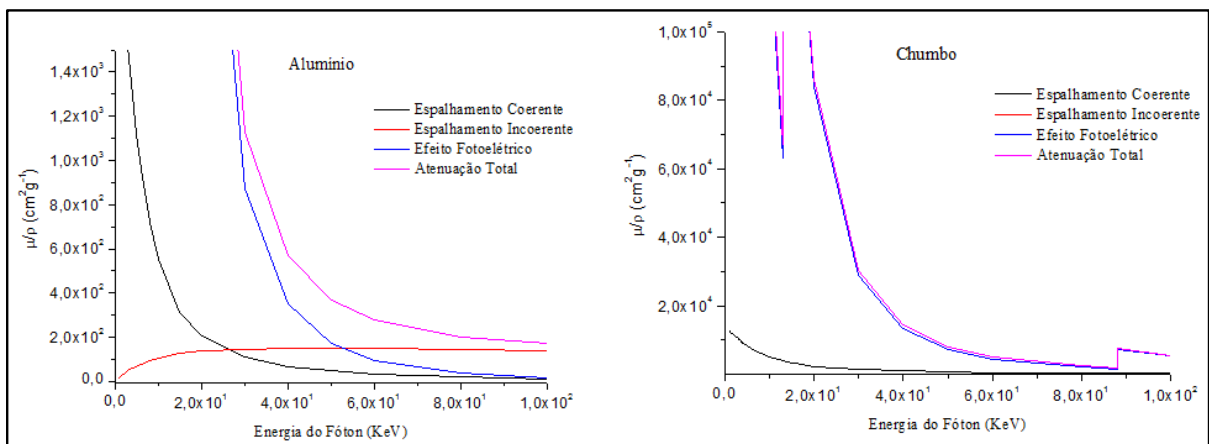


Figura 10 – Coeficientes de absorção mássicos do Al e do Pb através de interação com a radiação κ , σ e τ para fótons com energia entre 0 e 100 keV. (Retirado do tabela NIST (2020)).

2.4.2 Coeficiente de atenuação em uma mistura ou composto

O coeficiente de atenuação mássico μ/ρ para uma mistura ou substância composta é obtido pela relação

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum_i \omega_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \quad (2.11)$$

onde o coeficiente ω_i representa a fração do peso do elemento no composto ou mistura.

2.5 Radiólise do PVDF

Compreender a vida útil do material atenuador, seu comportamento durante e após a exposição à radiação é extremamente importante nos procedimentos de radioproteção. A exposição de polímeros à radiação ionizante pode alterar propriedades estruturais e químicas. Os principais efeitos são: degradação e reticulação, tanto na cadeia principal quanto em suas ramificações.

A degradação ocorre como resultado de um ataque químico ou físico, frequentemente causado por uma combinação de agentes de degradação. De forma geral, degradação polimérica está fortemente associada ao rompimento de ligações covalentes, seja no eixo da cadeia ou e suas ramificações. Devido à extensa cadeia dos materiais poliméricos, pequenas modificações químicas ou físicas provocadas por doses de radiação, podem provocar alterações substanciais em suas propriedades estruturais ocasionada por incidência de energia. Na Tabela 2 estão representados faixas de energia de ligações químicas mais recorrentes em cadeias poliméricas.

Tabela 2 – Energia de ligação química mais recorrentes em estruturas poliméricas.

Ligação	Energia de ligação (kJ.mol ⁻¹)
C–C	347
C–Cl	340
C–F	486
C–H*	431
C–O	358
O–CO	460
C=O	745

R. T. Chemical bonds and bond energy. Disponível em:
<http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm>

A energia de ligação/ruptura pode ser fornecida por incidência de radiação, calor ou perturbação mecânica, provocando, assim a formação de radicais livres, os quais interagem

inúmeras vezes com a própria cadeia polimérica, promovendo um efeito “cascata” ao longo da estrutura do material. Tais interações provocam alterações tanto nas propriedades físicas quanto químicas no polímero.

O processo de reticulação inicia-se pela colisão de fótons com energia suficiente para romper a ligação C–H e, em alguns casos a ligação C–F, no caso do PVDF, dando início, assim, a formação do “primeiro” radical livre, o qual reage espontaneamente com os elétrons de valência da molécula de oxigênio. Essa ruptura de ligações, em geral ocorre na ramificação do eixo polimérico (LEWIS; LEE, 1992) (Figura 11).

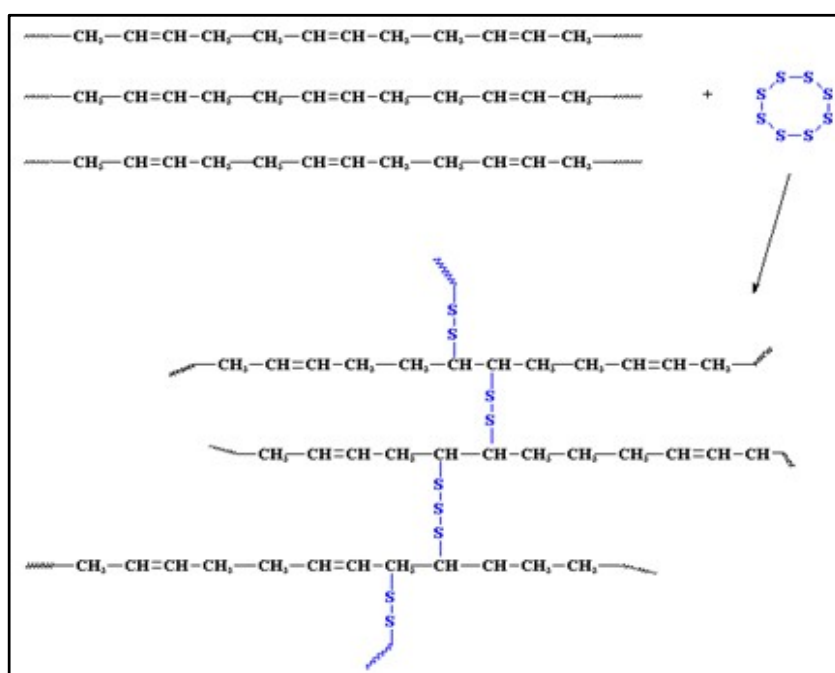


Figura 11 – Processo de reticulação do PVDF (Retirado de (LEWIS; LEE, 1992)).

A configuração de tais cadeias laterais, tende a se reorganizar de modo a incorporar o radical livre, induzindo assim a formação de ligações insaturadas (C=C). A auto oxidação de polímeros é um processo auto catalítico, ocorrem ao longo das ramificações da cadeia com três possíveis liberação de radicais com ligações –OH, radicais livres de OH* ou C=O (BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003).

Uma vez que o processo de radio-degradação e degradação em compostos poliméricos ocasionam ligações duplas e conjugados, pode-se monitorá-lo através de análise por FTIR devido ao surgimento de bandas de absorção bem definidas no espectro. Por exemplo, na região do espectro entre 3600 a 3100 cm^{-1} e 1900 a 1500 cm^{-1} incluem -se a formação de grupos hidroxilas (–OH) e carbonilas (–CO), respectivamente.

Na Tabela 3 foi mostrado regiões de bandas de absorções por FTIR atribuídas aos grupos funcionais carbonila e hidroxila, indicados como radicais correspondentes a radio degradação do

PVDF.

Tabela 3 – Bandas de absorção por FTIR atribuídas aos grupos funcionais carbonila e hidroxila indicados como radicais correspondentes a radio degradação do PVDF.

Número de onda (cm^{-1})	Tipo de ligação	Referência
1712 e 1750		(BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003)
1750 e 1850	Formação de cetonas	(HAGIWARA; ELLINGHORST; HUMMEL, 1977)
1789,1801,1775,1794	C=O	(BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003)
1757	C=C	(WELTER; FARIA; MOREIRA, 2003)
1750	C=O	(WELTER; FARIA; MOREIRA, 2003)
1788 e 1757	Estiramentos de ligações C=C.	(GIL; FARIA; KAWANO, 1998)
1614, 1855, 3528, 3592, e 3698	Estiramento em ligações OH.	(WELTER; FARIA; MOREIRA, 2003)

3 Metodologia

3.1 Rota de síntese

A análise das propriedades cristalográficas e de radiodegradação do homopolímero PVDF em pesos moleculares distintos foi o ponto de partida para o desenvolvimento dos trabalhos: foi classificado como PVDF_{APM} aquele que apresentou peso molecular de 530.000 Mw, e PVDF_{BPM}, o homopolímero com peso molecular de 180.000 Mw, cujos filmes poliméricos foram produzidos pelo método de dissolução em solventes.

Foi utilizado grânulos de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} fornecidos pelo laboratório Sigma-Aldrich, com massa de aproximadamente 0,12 e 0,09 g, respectivamente, para cada grão. A Figura 12 representa a rota geral de sínteses dos filmes poliméricos produzidos.

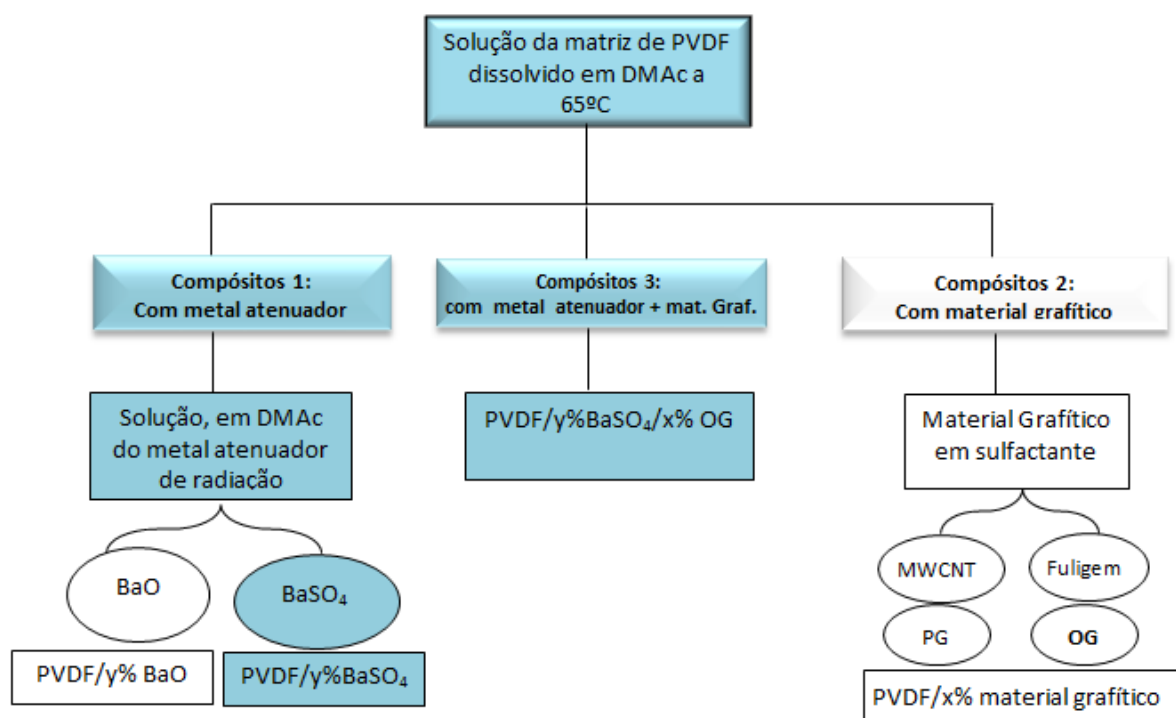


Figura 12 – Rota geral das sínteses dos filmes poliméricos produzidos e investigados neste trabalho.

A primeira etapa da síntese dos filmes consistiu na obtenção da solução da matriz de PVDF. Para esse fim, foi acrescentado massas do homopolímero específicas aos respectivos trabalhos e, essas, dissolvidas em dimetilacetamida (DMAc) em volume de 3 a 5 mL com 1 a 3 gotas de anidrito acético, ou seja de 45 a 135 μ l (de acordo com o trabalho o qual será

especificado). O recipiente foi tampado com papel alumínio e armazenado em uma estufa a 65 °C por cerca de 2 horas.

Em paralelo à dissolução da matriz de PVDF, foi produzido a solução mãe, em DMAc com metais atenuadores em concentração de 25 mg/mL, quando necessário. Essa solução foi submetida ao banho de ultrassom e agitação magnética por 35 min sob aquecimento monitorado à temperatura de 65 °C de forma a garantir o homogeneidade da solução.

Após a dissolução e homogeneização da matriz polimérica e dos metais atenuadores, foi adicionado materiais gráfiticos dispersos em surfactantes, fornecidos através da parceria entre pesquisadores do Laboratório de Química de Nanoestruturas de Carbono no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, LQN/CDTN.

Após a mistura, retornamos com as respectivas soluções finais à agitação magnética por mais 25 min sob aquecimento controlado com o mesmo propósito. Somente ao final desse processo, as misturas foram vertidas em placa pétri distintas e aquecidas à 65 °C, até a formação do filme polimérico.

Na Figura 13 apresentados os filmes sintetizados a partir da rota de síntese acima esquematizada respeitando as variáveis necessárias para cada experimento nas seções subsequentes.



Figura 13 – Filmes Poliméricos sintetizados a partir da rota de sintetização esquematizada na Figura 12 a) Filme 0: homopolímero PVDF; b) Compósito 1: PVDF com metal atenuador; c) compósito 2: PVDF com material gráfitico; d) compósito 3: PVDF/Y% metal atenuador - x% material gráfitico.

Foi produzido, a partir da rota traçada no esquema da Figura 12, basicamente três formas distintas de filmes preenchidos com $x\%$ de material grafítico e $y\%$ de metal atenuador. É importante enfatizar que a concentração do material preenchedor x e y referentes ao material grafítico e ao metal atenuador, respectivamente sofreu variação de um estudo para outro, os quais serão descritos ao longo dessa seção. Os cálculos foram baseados em função da massa utilizada para a matriz polimérica, no caso, PVDF e (PVDF/TrFE).

1. PVDF/ $x\%$ material grafítico; (x variou de 1,88 à 4% em relação à massa da matriz polimérica)
2. matriz polimérica/ $y\%$ metal atenuador; (y variou de 5 à 100% em relação à massa da matriz polimérica)
3. PVDF/ $y\%$ metal atenuador – $x\%$ material grafítico;

3.2 Processo de Caracterização

As técnicas experimentais de Espectrofotometria no Infravermelho (FTIR) e no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS foram utilizadas como processo de caracterização das amostras.

A técnica de espectroscopia por infravermelho foi utilizada para determinar, qualitativamente, a composição cristalográficas das cadeias e a fase cristalinas dos respectivos compósitos de PVDF puro e preenchido com OG e/ou metais atenuadores de radiação (BaSO_4 e/ou BaO) na região de número de onda entre 900 a 300 cm^{-1} e 3600 a 500 cm^{-1} . Foi possível, também, estabelecer uma relação entre a intensidade das bandas de absorção e a concentração, em massa, de materiais preenchedores na matriz polimérica.

Os espectros FTIR foram coletados em dois espectrômetros distintos de acordo com a demanda das análises, a saber: a coleta de dados em ambiente atmosférico para caracterização e acompanhamento da evolução do processo de radio - degradação das amostras foram realizados em um equipamento da marca Bomem 100, (Figura 14), com resolução espectral de 4 cm^{-1} e leitura com 64 varreduras, para números de onda variando de 400 a 4000 cm^{-1} ; a coleta de dados em ambiente de vácuo foi realizada para análise do processo de desvanecimento das amostras de nanocompósitos reforçados com OG em um equipamento da marca Bruker modelo Vertex 70v (FIGURA 15) com resolução espectral, também de 4 cm^{-1} e leitura com 64 varreduras, para números de onda variando de 50 a 4000 cm^{-1} ;

A espectrometria na região do UV–Vis foi utilizada para avaliação do comportamento das bandas de absorção correspondentes a ligações conjugadas $\text{C}=\text{C}$ nos respectivos homopolímeros e nanocompósitos. As medidas foram realizadas em comprimentos onda de 190 a 900 nm.



Figura 14 – Espectrômetro Bomem 100 utilizado nas análises de FTIR.

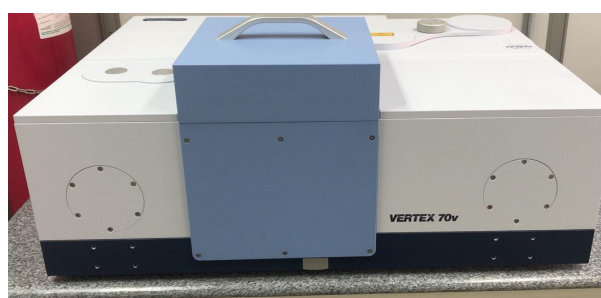


Figura 15 – Espectrômetro Bruker utilizado nas análises de FTIR em ambiente de vácuo.

Na Figura 16 é mostrado o equipamento UV-2401 PC da fabricante Shimadzu utilizado ao longo deste trabalho.



Figura 16 – Equipamento UV-2401 PC utilizado para as análises no UV-Vis

A caracterização das amostras por DSC possibilitou analisar a ação dos agentes modificadores na matriz de PVDF e avaliar as possíveis alterações nas propriedades de cristalização, nas temperaturas de fusão, bem como as entalpias a temperatura de transição vítrea nos nanocompósitos.

O equipamento utilizado foi um DSC 10 da TA Instruments (Vide Figura 17), com taxa

de aquecimento/resfriamento a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ com gás de nitrogênio à vazão de $50\text{ cm}^3/\text{min}$.; a massa das amostras próximas a $9,0\text{ mg}$. As medidas foram realizadas entre 25°C a 200°C .



Figura 17 – Equipamento Q10 da TA Instruments para análises de DSC.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para obtenção de análises das microestruturas sobre a morfologia e identificação de elementos químicos nos nanocompósitos. Na Figura 18 está apresentado os instrumentos utilizados para análise MEV/EDS.

As amostras foram fixadas com uma fita dupla de carbono em um suporte. Anterior ao processo de análise, os compósitos foram submetidos à metalização com uma fina camada de ouro na superfície, em ambiente de vácuo controlado por cerca de 3 a 4 minutos (Figura 18a). Após esse processo, as amostras foram submetidas à análise no microscópio eletrônico de varredura da marca da Carl Zeiss, modelo Sigma VP, no Laboratório MEV do CDTN (Figura 18b).



Figura 18 – Análise no MEV: (a) Metalização de ouro da amostra; (b) Equipamento SIGMA VP.

A descrição de cada técnica é apresentada no Apêndice A.

3.3 Processo de exposição a alta energia de radiação gama

A exposição das amostras à radiação gama de alta energia, quando necessário, foi realizado no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN, o qual dispõe de um Irradiador Panorâmico modelo IR-214, fabricado pelo MDS Nordion, com uma fonte de Cobalto 60, armazenada a seco, cuja atividade é de 52.600 Ci. A energia dos fótons emitidos por essa fonte varia entre 1,17 a 1,33 MeV, com uma meia vida de aproximadamente 5,3 anos.

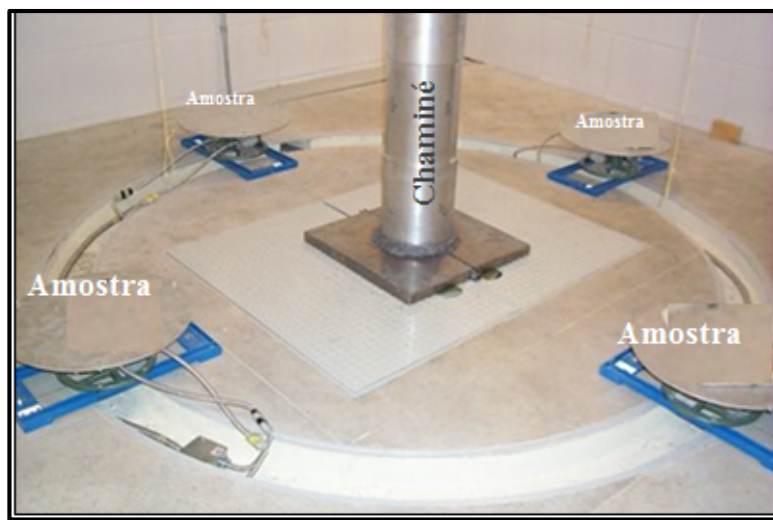


Figura 19 – Câmara de Irradiação do Laboratório de Irradiação Gama do CDTN/CNEN, com as disposições das no momento da irradiação.

A Figura 19 representa o interior da câmara de ionização do laboratório, a qual dispõem de mesas giratórias, onde são dispostas as amostras. Ao centro, observamos a fonte de ^{60}Co protegida por uma espécie de chaminé.

3.4 Procedimento Experimental

Esta seção foi subdividida em quatro etapas correspondentes a trabalhos experimentais distintos cujo eixo dorsal configura-se na análise e aplicação de nanocompósitos poliméricos reforçados com óxido de grafeno como materiais atenuadores de raios X

3.4.1 Processo de Degradação Radioinduzido no PVDF com diferentes pesos moleculares

No decorrer dos estudos que serão apresentados, o homopolímero PVDF foi predominantemente utilizado como matriz polimérica devido às suas propriedades mecânicas, ferroelétricas (vide seção 2.1), mais precisamente, devido às aplicações desse homopolímero à exposição de radiação de altas doses com energia de 1250 keV (MEDEIROS; FARIA, 2008), (LIZ; MEDEIROS; FARIA, 2011), (BATISTA; FARIA, 2017a). O copolímero P(VDF-TrFE) foi utilizado na dispersão do BaO, uma vez que sua cadeia apresenta mais falhas cristalinas em relação do PVDF. No entanto, vale ressaltar que ao longo do presente trabalho, o referido homopolímero foi o “carro chefe” para matriz polimérica das amostras sintetizadas. Neste sentido, torna-se relevante a análise das suas propriedades de radiodegradação como forma de prever o seu comportamento após processos de exposição à radiação gama ou raios X.

3.4.1.1 Objetivo específico

Avaliar a influencia de diferentes pesos moleculares de PVDF no processo de radio resistência quando exposto à radiação gama de alta energia.

3.4.1.2 Procedimento

Foram sintetizados homopolímeros do tipo 0, ou seja, filmes de PVDF puro com 20 μm , a partir da rota de síntese descrita na seção 3.1. Utilizamos 3 mL de DMAc e 1 gota de anidrido acético (cerca de 45 μl) em 50 mg de PVDF_{BPM} (180.000Mw) e PVDF_{APM} (53.000Mw) em recipientes distintos.

As amostras foram submetidas aos testes de radio degradação a partir da radio-exposição em altas doses no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) descrito na seção 3.3 do CDTN . Os filmes foram acomodados em mesas giratórias e expostos às doses de 100, 300,500, 1000 e 2000 kGy, com taxa de dose de 3,5 kGy/h.

O processo de caracterização das amostras foi realizado a partir das técnicas FTIR, UV-VIS e DSC.

3.4.2 Investigação da eficiência de atenuação de raios X em nanocompósitos com matriz de PVDF preenchidos com materiais grafíticos

Foi realizada investigação comparativa do potencial atenuador de raios X em nanocompósitos de base polimérica preenchidos com diferentes materiais grafíticos. O homopolímero PVDF_{BPM} foi utilizado como matriz polimérica. Os materiais grafíticos utilizados, na proporção de 1,88%, foram: Óxido de Grafeno (OG), Grafite Pirolítico (GP), Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT) e Carbono Amorfo (fuligem). Os nanocompósitos foram testados para feixes de raios X monocromáticos com energias de 6,9; 8,04; 17,5 e 22,1 keV

3.4.2.1 Objetivo específico

Comparar a eficiência atenuadora de raios X com energia de 6,9; 8,04; 17,5 e 22,1 keV entre nanocompósitos de matriz PVDF preenchidos com materiais grafíticos.

3.4.2.2 Procedimento

A partir da rota de síntese descrita na Seção 3.1, foram sintetizados compósitos poliméricos do tipo 2 (sem metais atenuadores) na proporção de 1,88% dos seguintes materiais grafíticos: MWCNT, GP, OG, carbono amorfo (fuligem) e óxido de grafeno. Utilizamos 3 mL de DMAc e 1 gota de anidrido acético (45 μ l). Os respectivos filmes com espessura média de 20 μ m foram sintetizados:

- (a) PVDF/1,88% MWCNT
- (b) PVDF/1,88% GP
- (c) PVDF/1,88% fuligem
- (d) PVDF/1,88% OG

Tendo em vista que o foco neste trabalho é o estudo das propriedades do OG, foram produzidos, também amostras de PVDF/OG preenchidas com 0,5 e 1,0 wt% de óxido de grafeno sintetizadas nas mesmas condições descritas.

Os testes de atenuação da radiação de raios X foram realizados no departamento de Física da UFMG no laboratório de cristalografia. Os feixes monocromáticos foram gerados, em um difratômetro de Rigaku, a partir dos seguintes tubos acoplados: Co (E = 6,9 keV), Cu (E=8,04 keV), Mo (E = 17,5 keV) e Ag (E = 22,1 keV), com feixes difratados no cristal de Si (111) em ângulos 2θ aproximadamente, iguais à 33,13°, 26,60°, 12,96°, e 10,25°; respectivamente.

Para cada faixa de energia, uma amostra virgem sintetizada no mesmo lote foi irradiada, de forma a evitar danos induzidos devido à super exposição e sobreposição das doses induzidas

nas amostras. Assim, foi garantida a procedência de cada amostra, antes da exposição à radiação nas respectivas energias de radiação. Após os testes de atenuação, foram avaliados as características radio degradativas dos compósitos grafíticos, antes e após a exposição em altas doses. As amostras foram expostas à dose de 1000 kGy em uma fonte de ^{60}Co , à taxa constante de (12 kGy/h) no Laboratório de Irradiação Gama (LIG) do CDTN.

O processo de caracterização das amostras foi realizado a partir das técnicas FTIR, DSC e MEV

3.4.3 Investigação de nanocompósitos com matriz de PVDF reforçados com óxido de bário e óxido de grafeno reduzido para aplicação em atenuação de raios X de baixa energia

3.4.3.1 Objetivo específico

Investigar as características de blindagem dos compósitos poliméricos funcionalizados com metais atenuadores e reforçados com óxido de grafeno reduzido dispostos em camadas de PVDF/rOG e P(VDF-TrFE)/BaO.

3.4.3.2 Procedimento

No contexto de materiais poliméricos atenuadores de radiação de raios X, outro trabalho desenvolvido, consistiu na utilização do óxido de grafeno (OG) e óxido de grafeno reduzido (rOG) em diferentes concentrações dispersos na matriz do homopolímero PVDF. Também foi utilizado o óxido de bário (BaO) como metal atenuador; esse, disperso na matriz do copolímero P(VDF-TrFE) de forma a garantir melhor dispersão do referido óxido na matriz polimérica durante o processo de síntese. Processo esquematizado na Figura 12, cujos compósitos obtidos foram do tipo 1 e do tipo 2.

Na primeira etapa de síntese, foi dissolvido 50,0 mg de PVDF em 3,0 mL de dimetilacetamida (DMA_c) com uma gota de anidrido acético (45 μl). Após essa dissolução, em dois recipientes distintos foi acrescentado 1,88% de OG e rOG (previamente disperso em água em concentração de 0,8 mg/mL) em relação a massa do PVDF. A resposta de atenuação do compósito PVDF/rOG apresentou maior eficiência (mesmo de forma discreta) em relação ao PVDF/OG, por isso, a sequência das análises seguiu com a matriz de PVDF preenchida com rOG.

Na segunda etapa, a partir da rota de síntese adotada, foi produzido nanocompósitos do tipo 2, ou seja, sem metal atenuador (vide Figura 12), reforçados com rOG nas proporções 1,88, 4, 6 e 8% em relação à massa de PVDF. Finalmente, na terceira etapa, foi sintetizado compósitos do tipo 1 (sem material grafítico) reforçado com 8% BaO em relação à massa da matriz de P(VDF-TrFE). A Tabela 4 representa as três etapas da obtenção dos compósitos analisados.

Tabela 4 – Etapas da obtenção dos compósitos analisados.

	PVDF-x% rOG	PVDF-x% OG	P(VDF-TrFE)-x% BaO
Etapa 1 (compósito 2)	1,88	1,88	–
Etapa 2 (compósito 2)	1,88	–	–
	4,0	–	–
	6,0	–	–
	8,0	–	–
Etapa 3 (compósito 1)	–	–	8

Ao final do processo de síntese foi obtido:

1. nanocompósito com espessura média de 25 μm em matriz polimérica de PVDF reforçado com 1,88%OG;
2. nanocompósitos com espessura média de 25 μm em matriz polimérica de PVDF reforçado com rOG em diferentes concentrações ($x = 1,88; 4,0; 6,0$ e $8,0$)%;
3. nanocompósitos com espessura média de 64 μm em matriz polimérica de P(VDF-TrFE) reforçado com 8%BaO;
4. nanocompósitos das análises 2 e 3 dispostos em camadas, estruturados com folhas de Kapton[®] com espessura média de 320 μm
5. amostras dispostas em camadas a partir dos itens 1 e 2 (tipo sanduíche) com espessura média de 320 μm na seguinte ordem: folha de Kapton[®] - filme de P(VDF-TrFE/BaO) - filme de PVDF/rOG - folha de Kapton[®].

A poliimida Kapton[®] (no decorrer desse trabalho será abreviado por Kapton[®]) são polímeros provenientes da reação de condensação de derivados do anidrido/ácido carboxílico bifuncional e diaminas primárias. Sua estrutura é composta pelo monômero imida –CO-NR-CO- como uma unidade linear ou heterocíclica ao longo da cadeia principal do polímero. Devido à sua alta resistência química e estabilidade térmica, as folhas de Kapton[®], tiveram o papel estrutural na disposição das amostras (MITTAL, 2013).

A Figura 20 representa as amostras de PVDF/OG; P(VDF-TrFE/BaO)- PVDF-x%rOG sendo $x = (1,88; 4; 6$ e $8\%)$ e a imagem transversal das amostras dispostas em camadas. Na Figura 21, foi representada a disposição das amostras em camadas. Os testes foram realizados com feixes incidentes de raios-X incidentes nos dois sentidos das amostras.

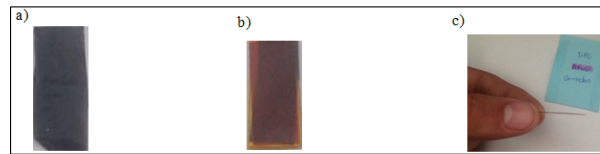


Figura 20 – Amostras de: a) PVDF/rOG; b) P(VDF-TrFE/BaO)- PVDF-x%rOG sendo $x = (1,88; 4; 6 \text{ e } 8\%)$ e c) imagem transversal da disposição final em camadas dos nanocompósitos Kapton + PVDF/x%rOG + P(VDF-TrFE/8% BaO)+ Kapton.

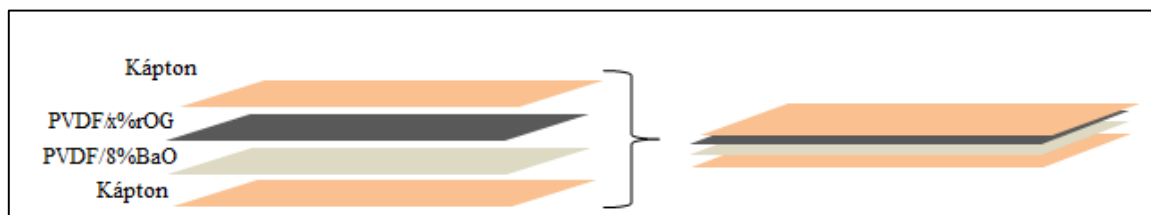


Figura 21 – Representação esquemática da montagem obtida na Figura 20c.

Para o teste de atenuação de radiação na região de raios X, foi utilizado o difratômetro do CDTN/CNEN da marca Rigaku, modelo e sistema D\MAX ULTIMA automático (Figura 22), com goniômetro theta-theta (θ - θ) e varredura $2\theta/\theta$ com detector 2θ e anodo de cobre, com energia dos feixes de raios X de 8,5 keV. O quartzo foi utilizado como referência, por seu alto índice de reflectância.



Figura 22 – Equipamento de difração de raios X Rigaku, modelo e sistema D\MAX ULTIMA automático.

A Figura 23, representa o setup da irradiação onde as amostras permanecem estacionárias na entrada do detector do equipamento enquanto o tubo de raios X e o detector foram rotacionados ao seu redor. As amostras foram individualmente posicionadas no caminho do feixe de radiação, próximo ao detector. A análise da atenuação de cada amostra ocorreu em quatro etapas distintas:

1. nanocompósito PVDF1,88% OG;
2. nanocompósitos PVDFx% rOG (x = 1,88; 4,0; 6,0 e 8,0)%,
3. nanocompósitos P(VDF-TrFE/8%BaO) e
4. nanocompósitos das análises 2 e 3 dispostos em camadas, estruturados com folhas de Kapton[®].

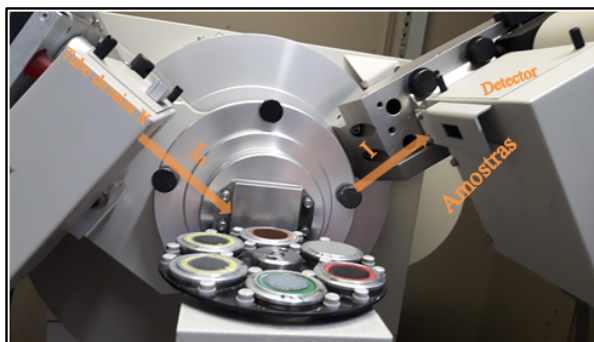


Figura 23 – Montagem de irradiação monoenergética pela técnica de reflectância da DRX.

A caracterização dos compósitos deste trabalho foi realizada pelas técnicas de FTIR, UV-vis e MEV.

3.4.4 Avaliação das Propriedades de Blindagem de raios X dos Nanocompósitos de PVDF/BaSO₄ Reforçados com Óxido de Grafeno

Foram realizadas análises das propriedades atenuadoras das amostras de filmes de PVDF/BaSO₄ reforçados com apenas 4 wt% de OG para feixes de raios X, os quais foram emitidos a partir de elétrons acelerados em uma diferença de potencial (ddp) de 20 a 100 kV.

3.4.4.1 Objetivo específico

Investigar as características de blindagem dos nanocompósitos poliméricos preenchidos com sulfato de bário (BaSO₄) nanoparticulado e reforçados com óxido de grafeno.

3.4.4.2 Procedimento

Compósitos foram sintetizados de acordo com a rota descrita na seção 3.1 (Vide Figura 12). As seguintes amostras foram sintetizadas com respectiva concentração do materiais preenchedor (metal atenuador e OG) em relação a massa de nanocompósito, a saber, 50 mg de PVDF + 50 mg de BaSO₄:

- (a) Compósito 0: Homopolímero PVDF puro;
- (b) Compósito 1: PVDF/BaSO₄; (relação entre as massas de 1:1)
- (c) Compósito 3: PVDF/BaSO₄-2%OG (relação entre as massas de 1:1:0,02)

Os testes foram efetuados em um equipamento de emissão de raios X Pantak Seifert 320 HS. A filtração inerente deste equipamento é inferior a 0,25 mm do Al, estimada de acordo com o método descrito em ISO 4037-1. O tamanho de campo utilizado foi sempre superior às dimensões do volume sensível do detector e das amostras a serem estudadas, mas sempre levando em consideração as condições de baixo espalhamento preconizadas pela International Electrotechnical Commission (IEC 61267).

Uma câmara de ionização de pequeno volume e baixa dependência energética ($\pm 3\%$ para energias variando entre 30 keV e 150 keV), da Radcal Corporation, modelo 10X5-6 foi posicionada a uma distância de 100 cm do ponto focal do equipamento emissor de raios X; após a medida do kerma no ar, as amostras de filmes poliméricos foram inseridas no caminho do feixe de radiação, permitindo estimar sua atenuação. A Figura 24 representa os espectros de cada feixe de raios X, simulados para as amostras cuja filtração utilizada selecionou energia de fótons acima de 6,2 keV. Os picos estreitos, observados em ambos espectros são provenientes das camadas K e L do tubo de Tungstênio.

As amostras dos filmes poliméricos foram inicialmente testadas em feixes não padronizados, com tensão de pico variando entre 20 kV e 100 kV. Posteriormente, as amostras que demonstraram possuir maior capacidade de atenuação da radiação foram testadas nos feixes de referência RQR2 e RQR8 da IEC 61267, cujas filtrações adicionais são 2,0 mmAl e 3,1 mmAl, respectivamente; vale ressaltar que a filtração inerente desse equipamento é inexistente, se comparado com a filtração adicional das radiações de referência utilizadas. Tais condições tentam reproduzir aquelas utilizadas em radiologia diagnóstica convencional para as tensões de 40 kV e 100 kV, respectivamente.

O setup utilizado durante as irradiações das amostras é apresentado na Figura 25. Uma vez que o equipamento de emissão de raios X é de potencial constante, as medidas da câmara monitora não foram utilizadas para corrigir possíveis variações do feixe de radiação.

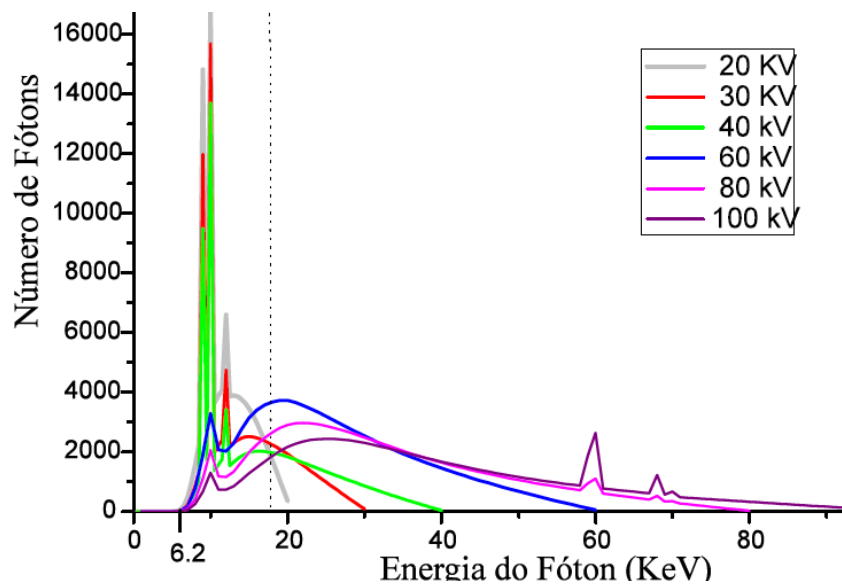


Figura 24 – Simulação dos Espectros de Feixes de raios X em Picos de Tensão de 20 – 100 kV.

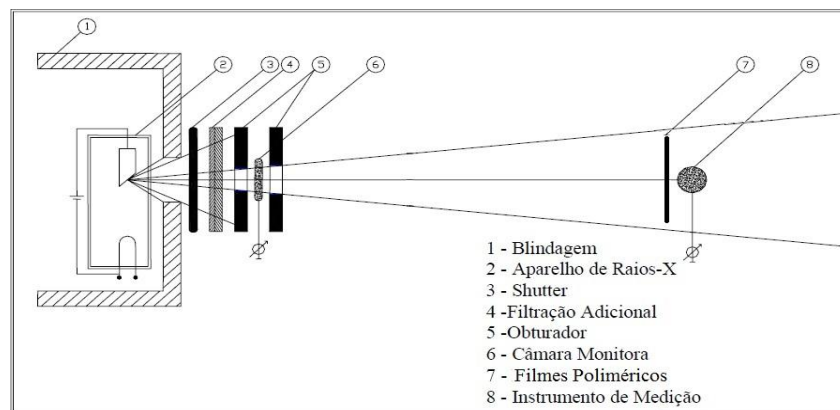


Figura 25 – Desenho esquemático do setup utilizado durante as irradiações dos filmes poliméricos.

O cálculo percentual da atenuação dos feixes de raios X foi obtido pela equação de Beer-Lambert (equação 2.7). As espessuras (Δx) foram normalizadas (\bar{x}) e as intensidades dos feixes foram corrigidas com os feixes medidos atenuados.

A caracterização das amostras foi realizada pelas técnicas: FTIR, DSC e , MEV

4 Resultados Experimentais e Discussão

4.1 Análise do processo de degradação radioinduzido no PVDF com diferentes pesos moleculares

4.1.1 Técnicas de Caracterização

A Figura 26, obtida a partir da investigação descrita na seção 3.4.1, representa o espectro FTIR na faixa de 3500 a 400 cm^{-1} das amostras do homopolímero de PVDF virgens, de ambos pesos moleculares.

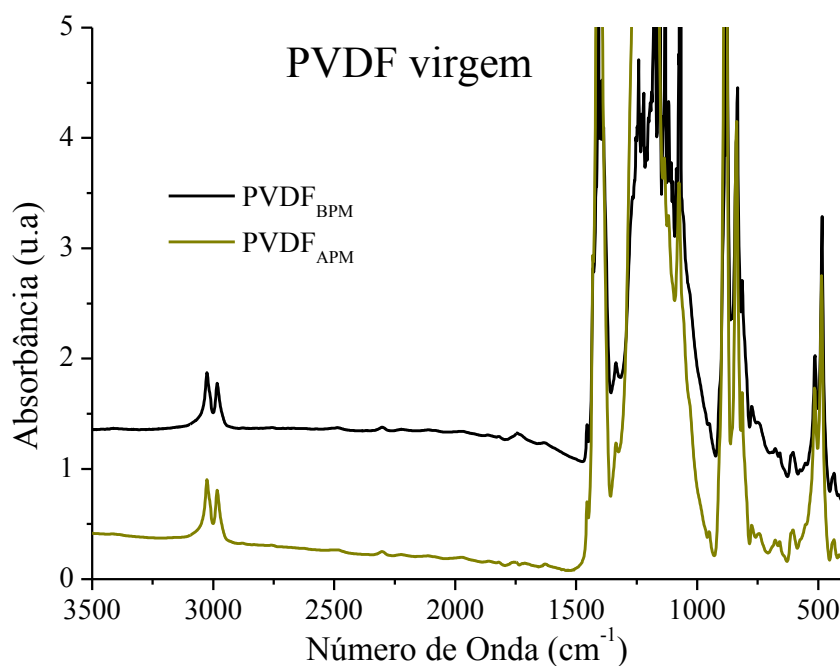


Figura 26 – Espectro FTIR das amostras virgens do homopolímero de PVDF_{APM} e PVDF_{BPM}.

A compilação dos modos vibracionais na região do espectro infravermelho é mostrada na Tabela 5. É possível observar modos vibracionais entre 480 e 813 cm^{-1} , os quais são ativos nas fases α e/ou γ e fase β do PVDF. A maioria das vibrações normais moleculares nos compósitos aqui trabalhados apresentam modos de deformação angular do tipo assimétrica no plano (balanço - rocking) referentes aos monômeros CF_2 e CH_2 .

A partir do espectro de FTIR foi identificado a fase morfológica de cristalização do homopolímero de acordo com as bandas de absorção características das respectivas fases.

Tabela 5 – Modos Vibracionais característicos do PVDF.

α -PVDF		β -PVDF		γ -PVDF	
Região de absorção (cm ⁻¹)	Modos vibracionais	Região de absorção (cm ⁻¹)	Modos vibracionais	Região de absorção (cm ⁻¹)	Modos vibracionais
		1400 1398 1177		1232	
874	$\nu_s(\text{CC}) + \nu_s(\text{CF}_2)$			880	$\nu_s(\text{CC}) + \nu_s(\text{CF}_2)$
		877	r(CH ₂)		
855	r(CH ₂)	840	r(CH ₂) - $\nu_s(\text{CF}_2)$	838	r(CH ₂)
795		812	$\delta(\text{CH}_2)$		
766	$\delta(\text{CF}_2)$			813	r(CH ₂)
615,765	$\delta(\text{CF}_2) + \delta(\text{CCC})$			796	r(CH ₂)
		490		778	r(CH ₂)
532	$\delta(\text{CF}_2) + w$	776		723	
530	$\delta(\text{CF}_2)$			512	
490	$\delta(\text{CF}_2) + w(\text{CF}_2)$	470	w(CF ₂)	688	
410	r(CF ₂) + w	445	r(CF ₂) - r(CH ₂)	656	$\delta(\text{CF}_2)$
		508	$\delta(\text{CF}_2)$	552	
				511	
				482	$\delta(\text{CF}_2) + w$
355	t(CF ₂) + r(CF ₂)			430	r(CF ₂)
				400	
287	t(CF ₂) + w(CF ₂)			348	t(CF ₂) + r(CF ₂)
				300	t(CF ₂) + w(CF ₂)

As bandas de absorção características da fase γ do homopolímero PVDF está assinalada na região espectral entre 1600 e 400 cm⁻¹, mostrando que, o método de obtenção das amostras (dissolução em solvente) favoreceu a cristalização na região de bandas de absorção atribuídas à essa fase como apresentado na FIGURA27, porém, a banda de absorção, cuja cristalização na fase γ do PVDF é confirmada está indicada com as setas correspondentes na região de 813 cm⁻¹, uma vez que esta banda é exclusivamente prevista para fase γ .

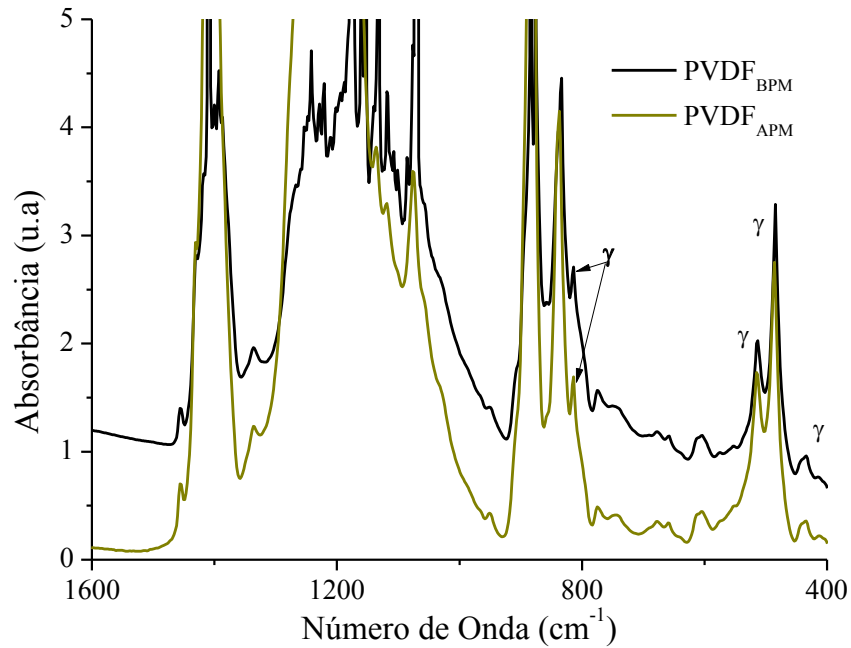


Figura 27 – Identificação da fase cristalina no espectro FTIR das amostras do homopolímero de PVDF_{APM} e PVDF_{BPM} virgem.

Análises de FTIR, UV-Vis, DSC foram utilizadas para avaliar o processo de radio degradação no prazo de no máximo 48 horas após a exposição e repetimos as medidas quarenta dias depois. A análise das bandas de absorção do espectro FTIR, foi utilizada para possível relação entre diferentes pesos moleculares do PVDF com os mecanismos de radio degradação após a irradiação devido às novas ligações C=O e C=C, ao longo da estrutura polimérica.

Na FIGURA 28, é apresentado o espectro FTIR das amostras de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} após a irradiação gama.

A região do espectro na qual foi identificado a conformação estrutural das amostras, ou seja, entre 1600 e 400 cm⁻¹, foi novamente analisada e representada na FIGURA 29.

Após o processo de irradiação, apesar da gradual perda de cristalinidade do polímero (esse assunto será discutido mais adiante), os homopolímeros PVDF_{APM} e PVDF_{BPM}, não sofreram mudança de fase cristalina, ou seja, a estrutura cristalina das amostras permaneceram predominantemente na conformação da fase γ (Vide FIGURA 29.)

Ainda sobre a FIGURA 29, quatro regiões cujas bandas de absorção estão visivelmente bem definidas serão o eixo norteador das análises: bandas entre 1900 e 1650 cm⁻¹ e na região entre 2980 e 3020 cm⁻¹. Essas bandas são amplamente discutida na literatura sob aspecto do processo de radiodegradação do PVDF expostos a diferentes tipos de radiação. Incluir-se nesses estudos, atribuição às propriedades dosimétricas do citado homopolímero a partir da análise da referida região de absorção no espectro FTIR.

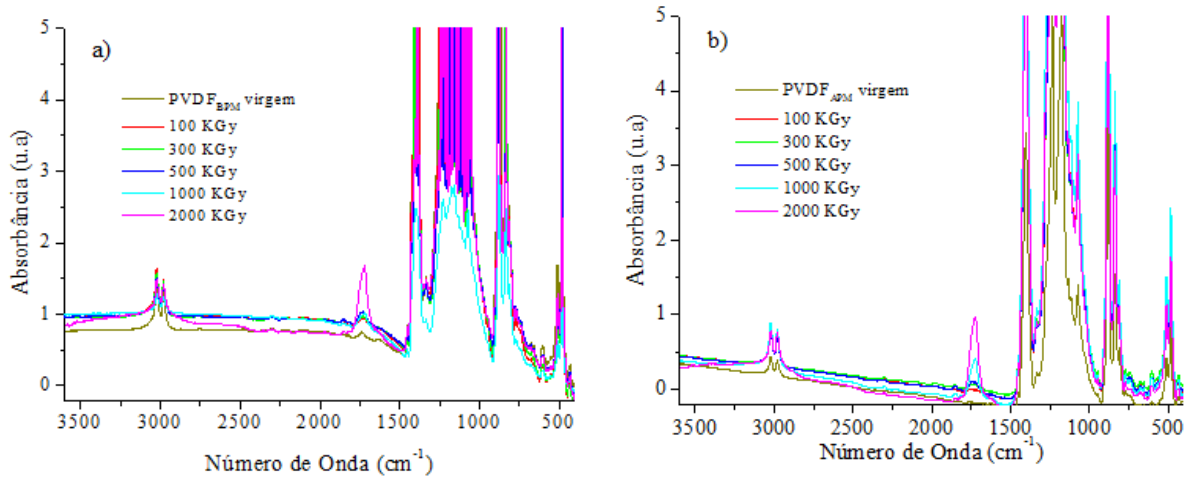


Figura 28 – Espectro FTIR do a) PVDF_{APM} e b) PVDF_{BPM} virgens e irradiados com doses de radiação gama variando de 100 à 2000 kGy.

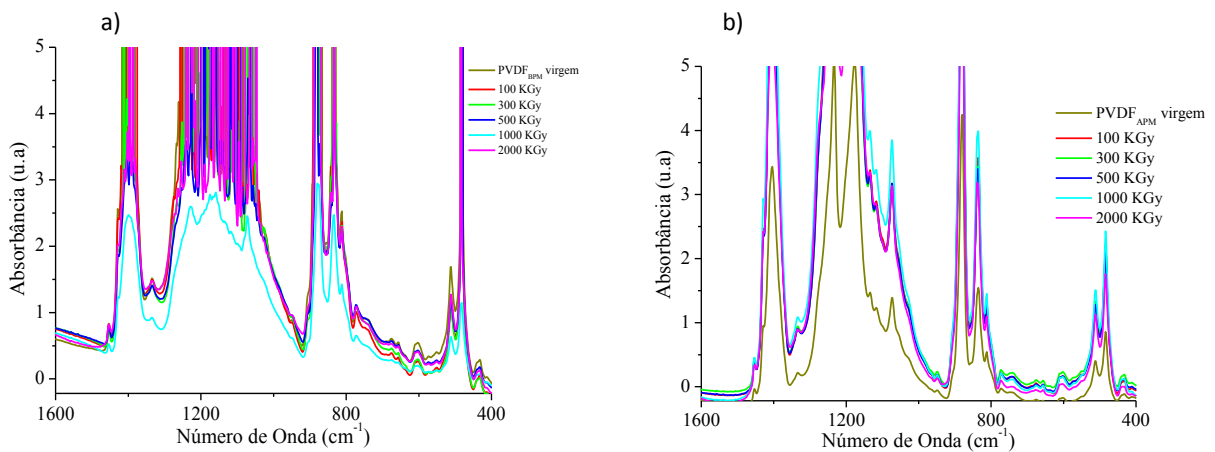


Figura 29 – Espectro FTIR entre 1600 e 400 cm^{-1} do a)PVDF_{BPM} e b)PVDF_{APM} após a irradiação gama.

Porém, tomamos como referência, para análise, basicamente os trabalhos desenvolvidos por BOULLIER, (2003), MEDEIROS, (2008), BATISTA, (2012) e BATISTA (2017) afim de estabelecer-se parâmetros comparativos entre PVDF com diferentes pesos moleculares. Ressalta-se que a confiabilidade referente aos resultados obtidos por BOULLIER (2003), baseia-se no fato de que sua matriz foi composta por apenas 7% do monômero de HFP ($\text{CF}_2\text{-CF-CF}_3$) de forma que, suas análises foram associadas, significativamente, ao monômero do PVDF (TORRISI et al., 1996), (GIL; FARIA; KAWANO, 1998), (BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003), (NASEF; SAIDI; DAHLAN, 2002), (ZHUDI; WENXUE; XINFANG, 2002), (MEDEIROS; FARIA, 2008), (LIZ; MEDEIROS; FARIA, 2011), (BATISTA, 2012), (BATISTA; FARIA, 2017a).

Na FIGURA 30, foi analisado mais detalhadamente a região entre 1900 e 1650 cm^{-1} , cujos espectros FTIR observados nessa região, indicam o aumento na intensidade de absorção

das bandas correspondentes em função da dose de radiação gama.

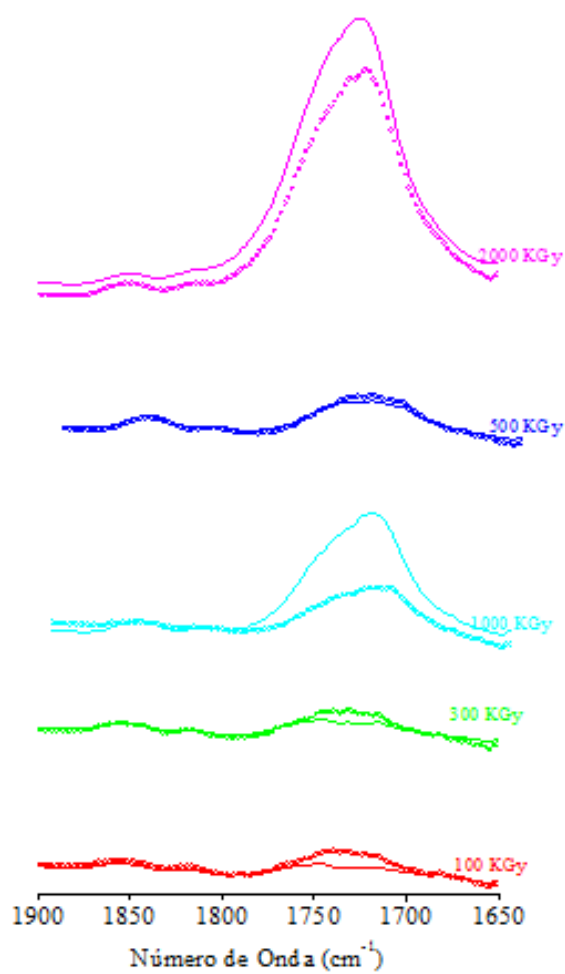


Figura 30 – Espectro FTIR entre 1900 e 1650 cm⁻¹ do PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} após a irradiação gama.

As amostras de filmes do PVDF com respectivos pesos moleculares(BPM e APM) foram comparadas e representados na FIGURA31 com o ajuste de picos na região do espectro entre 1900 e 1650 cm^{-1} , através do programa PeakFit® e bandas de expressivo valor de intensidade foram analisadas, os quais colaboram significativamente na formação das curvas experimentais. O ajuste foi realizado no espectro das amostras de PVDF irradiadas em dose de 2000 kGy.

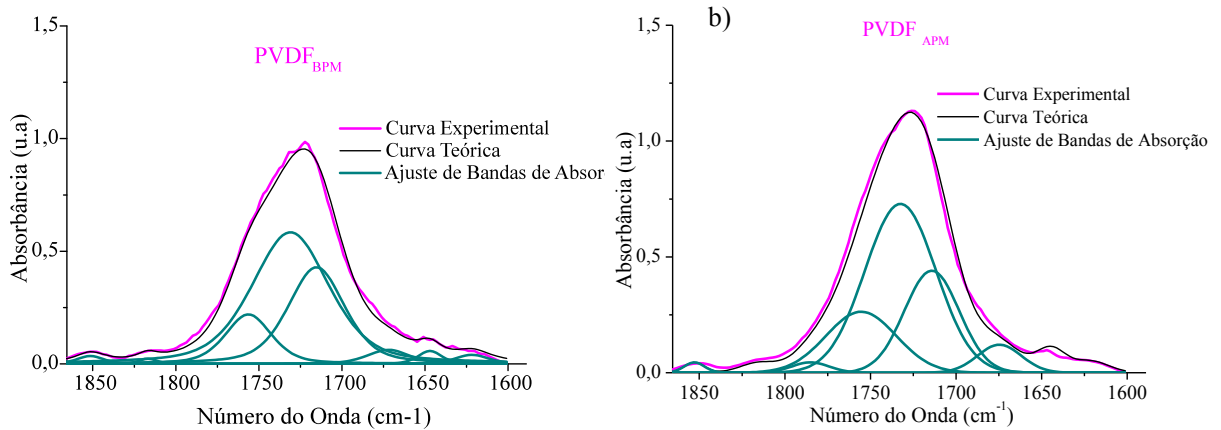


Figura 31 – Ajuste dos picos do espectro FTIR na região entre 1900 e 1650 cm^{-1} da amostra de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} irradiado com 2000 kGy.

Os resultados foram avaliados a partir do esquema proposto por Boullier, (2003) sobre os principais mecanismos de radiodegradação do copolímero P(VDF-HFP), obtidos pela análise de FTIR (vide Figura 32)(BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003).

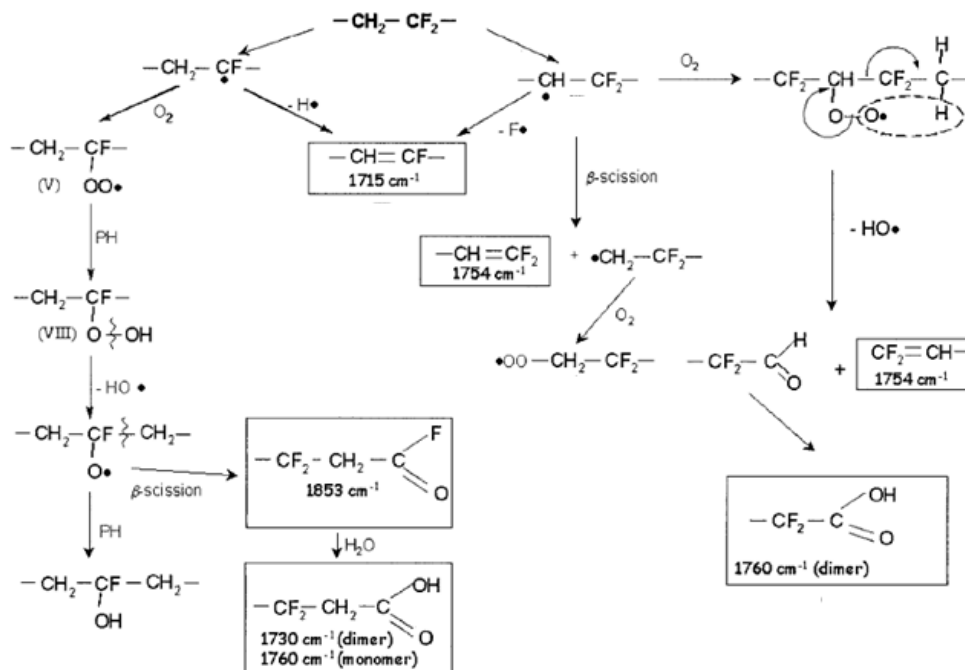


Figura 32 – Esquema dos principais mecanismos de degradação do monômero do PVDF em cadeia de P(VDF-HFP).Extraído de (BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003)

Boullier, (2003) também obteve bandas de espectros de infra vermelho, em regiões muito semelhantes, em amostras de P(VDF-HFP) exposto à radiação β de 2,5 MeV, sob condições anaeróbias em atmosfera de hélio: 1715 e 1754 cm^{-1} as quais ele atribuiu à formação de insaturações -C=C- ao longo da cadeia através de dois grupos distintos: grupos vinílicos fluorados relacionados à banda em 1715 cm^{-1} no qual se atribui ligação dupla do tipo -CH=CF- com a liberação do gás HF; e grupos vinilideno em 1754 cm^{-1} atribuídos à ligação dupla do tipo -CH=CF- devido a cisão β somada a presença de oxigênio resultando na formação de radicais livres (peróxidos)(BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003), (TORRISI et al., 1996). E, através da interação com o ar durante o processo de irradiação, o grupo ácido fluorídrico (em 1853 cm^{-1}) do homopolímero pode sofrer hidrólise e, somado à oxidação do grupo aldeído induz a formação de ácido carboxílico caracterizado na região da banda em 1730 cm^{-1} pelo conjugado -C=O, atribuídos às seguintes ligações(BOTTINO et al., 2002),(LIZ; MEDEIROS; FARIA, 2011):



Ainda sob análise da região do espectro FTIR entre 1900 e 1650 cm^{-1} , é apresentado na Tabela 6 a diferença percentual das bandas de absorção em 1715, 1730, 1754 e 1853 cm^{-1} do PVDF_{APM} em relação ao PVDF_{BPM}. Os valores calculados indicam quantitativamente, a diferença entre os espectros FTIR destacados na FIGURA 31, os quais apresentam bandas de absorção do PVDF_{BPM} mais intensas em relação do PVDF_{APM}. Porém, é possível observar um aumento expressivo das bandas de absorção 1730, 1754 e 1855 cm^{-1} no PVDF_{APM} em doses a partir de 2000 kGy.

Tabela 6 – Diferença percentual das bandas de absorção em 1715, 1730, 1754 e 1853 cm^{-1} do PVDF_{APM} em relação ao PVDF_{BPM}.

Dose(kGy)	(%)~1715 cm^{-1}	(%)~1730 cm^{-1}	(%)~1754 cm^{-1}	(%)~1853 cm^{-1}
0				
100	15,35	78,13	82,88	34,70
300	20,15	73,32	79,14	23,67
500	43,34	18,53	-5,00	6,08
2000	-3,33	-25,80	-20,34	-36,57

Vale ressaltar que os valores acima estão representados na sua maioria em módulo, exceto para valores nos quais foi detectado intensidade de absorção PVDF_{BPM} menores em relação ao PVDF_{APM}.

Na FIGURA 33, é apresentada a evolução das referidas bandas dos espectros FTIR em função da dose de irradiação gama e foi avaliado possíveis relações entre o comportamento do

espectro e o respectivo peso molecular do PVDF. Vale lembrar que a síntese das amostras foi padronizada de forma a obtermos amostras com a mesma espessura, no caso, $\Delta x = 20 \mu\text{m}$.

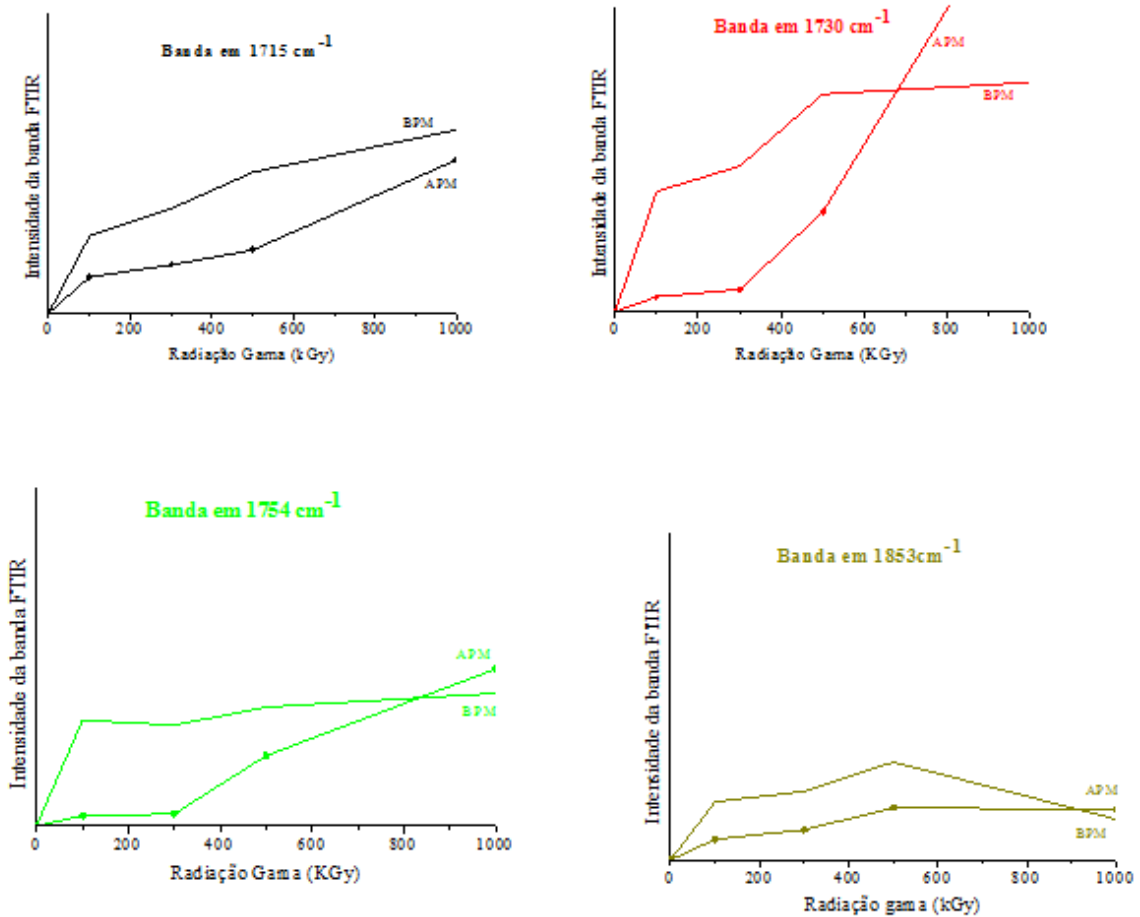


Figura 33 – Evolução das bandas a) 1715, b) 1730, c) 1754 e d) 1853 cm^{-1} dos espectros FTIR em função da dose de irradiação gama.

As bandas destacadas apresentaram comportamento evolutivo nas intensidades de absorção do espectros das amostras de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} muito semelhantes. Apesar das intensidades de absorção nas amostras de PVDF_{BPM} apresentarem maiores valores absolutos (exceto para a banda na região de 1853cm^{-1}) (Vide tabela 6), a diferença percentual na intensidade das referidas bandas tenderam a reduzir-se com o aumento da intensidade da dose de irradiação aplicada nas respectivas amostras. Isso sugere que no intervalo de doses de radiação gama entre 100 e 600 kGy, a quantidade de H e F eliminada na estrutura da cadeia do PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} independe a densidade do homopolímero. O enrijecimento da cadeia, devido a instauração ocasionada pela perda de H e F não foi alcançado para ambas amostras, uma vez que o aumento no valor da intensidade na banda em 1715 cm^{-1} , ainda se mostrou progressivo.

Ainda sobre a banda em 1715 cm^{-1} , BATISTA, (2012) e Liz et al, (2011) indicaram o potencial dosimétrico para dose de irradiação gama na faixa de 100 à 1000 kGy devido a relação linear entre absorvância nessa região e dose absorvida (LIZ; MEDEIROS; FARIA, 2011),(BATISTA, 2012)

Na FIGURA34, apresenta-se o gráfico dose absorvida x intensidade da banda para ambas amostras afim de observar uma possível interferência do peso molecular do PVDF no seu respectivo potencial dosimétrico.

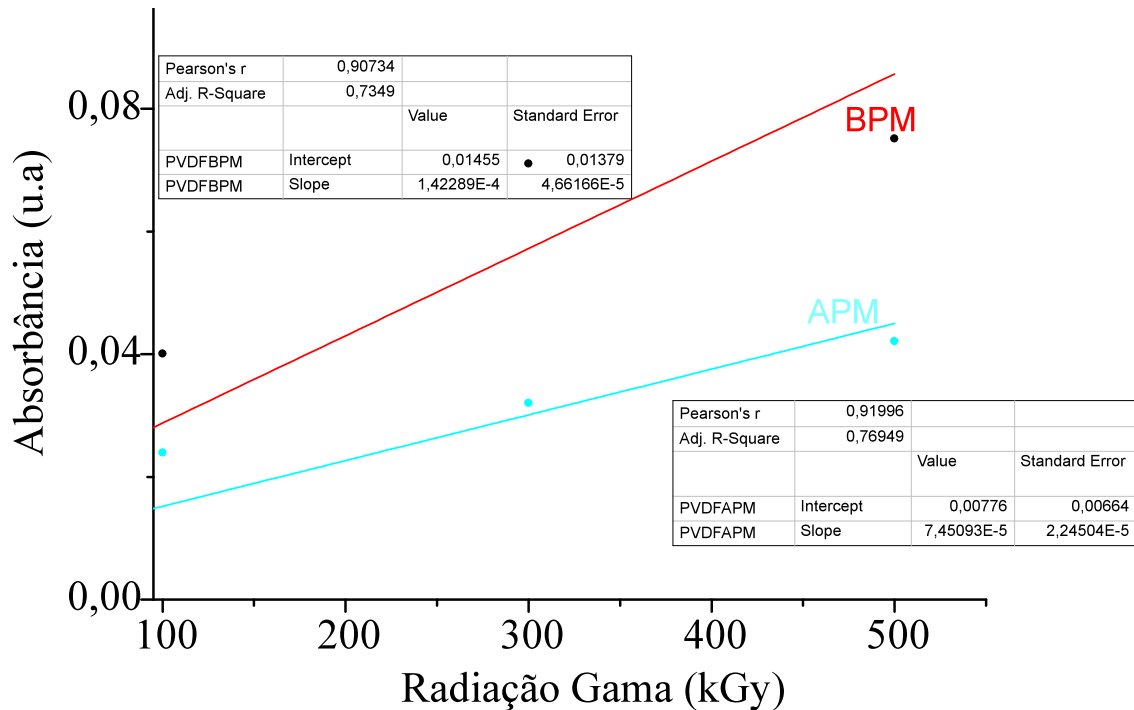


Figura 34 – Relação absorvância versus dose na banda em 1715 cm^{-1} para doses de radiação gama de 100 a 1000 kGy para PVDF_{BPM} e PVDF_{APM}.

Em ambos PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} a absorvância apresentou tendência linear com as doses de radiação gama, levando-se em conta o coeficientes de correlação R^2 acima de 90%. Os parâmetros do ajuste PVDF_{BPM} apresentaram menor incerteza, conforme legendas no gráfico. Vale ressaltar, que os resultados coletados e representados no gráfico foram preliminares, de forma que se faz necessário, análises mais criteriosas sobre a relação peso molecular e potencial dosimétrico em dose de irradiação gama observadas nessa região.

Voltando à FIGURA 33, a banda na região de 1730 cm^{-1} , atribuída à formação de ácido carboxílico, também apresenta aumento progressivo tanto no PVDF_{BPM} quanto no PVDF_{APM}, curiosamente, de acordo com o gráfico, a partir da dose de 300 kGy, há um “salto” expressivo no valor da intensidade de absorção em ambos homopolímeros.

Possivelmente, rearranjos estruturais, favorecem o processo de hidrólise na cadeia polimérica do grupo acetil (1853 cm^{-1}), uma vez que há maior exposição da estrutura da cadeia ao grupo OH da água, o que favorece, assim, a substituição do flúor da cadeia pelo grupo OH da água, de forma a favorecer significativamente, a produção de ácido carboxílico no PVDF.

O produto de insaturação devido à cisão β no eixo da cadeia atribuído à banda em 1754 cm^{-1} , ainda de acordo com o gráfico 33, sofre um aumento significativo também nas amostras de PVDF_{APM}, ou seja, a ruptura da ligação no carbono β parece ser favorecida. É possível que, de acordo com o mecanismo de radio degradação proposto por Boullier, a exposição do PVDF_{APM} à doses a partir de 300 kGy favoreça formação de peróxido secundário, cuja cisão no carbono β , garante maior estabilidade às ligações da cadeia. Em contrapartida, no PVDF_{BPM} pode-se observar uma certa constancia na intensidade da região da referida banda, tendendo, novamente a aumentar, em doses a partir de 500 kGy.

Estendendo a análise do espectro FTIR para a região entre 3100 e 2900 cm^{-1} , cujas bandas são associadas aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C-H dos grupos $-\text{CH}_2$. TORRISI, et al., (1996) e BATISTA, (2012), atribuíram a gradual redução na intensidade das respectivas bandas de absorção após a exposição de doses de radiação gama, à perda de átomos de hidrogênio. De fato, Boullier (2003), relata que os primeiros danos radioinduzidos no PVDF, ocorrem a partir do processo de cisão no eixo das cadeias com a consequente liberação de moléculas de H_2 , F_2 e HF. Essas bandas de absorção foram apresentadas na FIGURA 35 Nota-se que, para dose de 100 kGy, a intensidade da banda do PVDF_{BPM}, em 3100 cm^{-1} permaneceu, basicamente a mesma intensidade que a banda na mesma região da amostra virgem, apresentando uma leve redução na intensidade da banda em 2900 cm^{-1} . A partir da dose de 300 kGy, há uma redução desta banda, o que pode indicar a perda de átomos de hidrogênio (BATISTA, 2012). Em contra partida, para as amostras de PVDF_{APM}, o valor da intensidade das bandas nessa região são muito próximos, tendendo à uma tímida redução na região em 3100 cm^{-1} para as doses entre 300 e 500 kGy, com redução mais significativa para dose de 2000 kGy. Na região de 2980 cm^{-1} , ao contrário, há um pequeno aumento nas intensidades em função das doses de radiação.

Ainda sobre a FIGURA 35, a intensidade das bandas nas amostras de PVDF_{BPM}, ao contrário das amostras de PVDF_{APM}, não apresentaram alterações significativas entre as diferentes doses de radiação em relação à amostra virgem, além de que, houve pequena redução na intensidade das respectivas bandas expostas à dose de 2000 KGy.

Na FIGURA 36, foi representado, separadamente, os espectros das bandas em função da dose para ambos pesos moleculares do PVDF, afim de verificar a relação entre as bandas dos homopolímeros com as respectivas doses de irradiação gama.

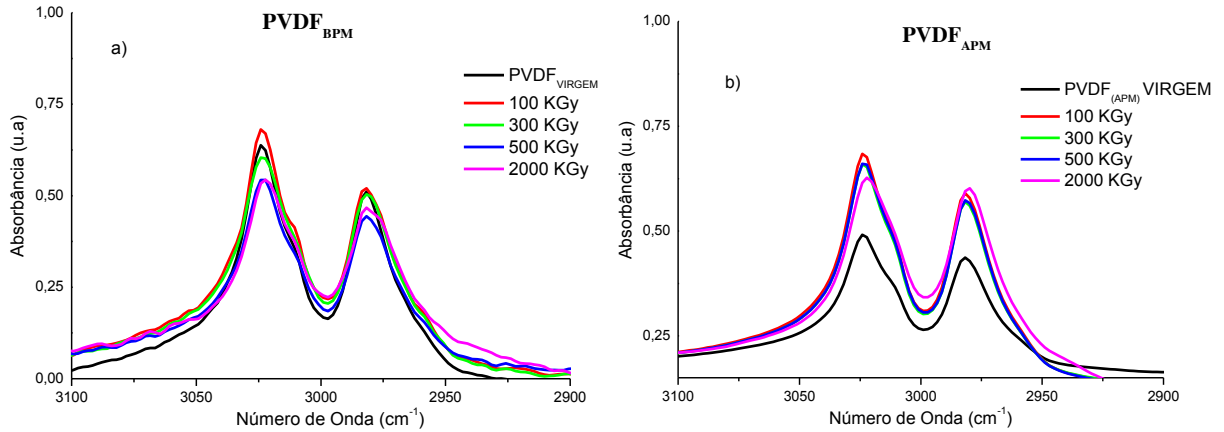


Figura 35 – Bandas de absorção do espectro FTIR na região entre 3100 e 2900 cm^{-1} das amostras de a) PVDF_{BPM} e b) PVDF_{APM} irradiados com radiação gama.

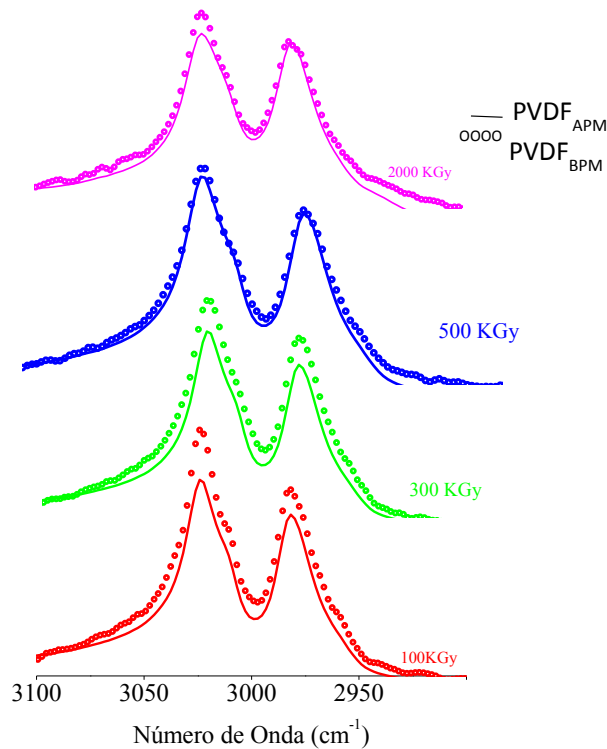


Figura 36 – Região do espectro FTIR entre 3100 e 2900 cm^{-1} do PVDF_{APM} e PVDF_{BPM} após a irradiação gama.

Na Tabela 7, é apresentada a diferença percentual entre as intensidades das bandas nas amostras de PVDF, a partir da análise qualitativa referente a FIGURA 36, com base nas análises das bandas em 3020 e 2980 cm^{-1} . Os baixos valores da diferença percentual das respectivas bandas de absorção, calculados em função da dose indicam a similaridade entre os danos radioinduzidos iniciais provocados com a perda de átomos de hidrogênio e/ou flúor entre os PVDFs, independente dos respectivos pesos moleculares, expostos às doses de radiação gama.

Tabela 7 – Diferença percentual entre as bandas nas amostras de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM}.

Dose	(%) λ_{3020}	(%) λ_{2980}
0	47,14	44,82
100	16,59	10,13
300	10,59	10,96
500	3,20	1,36
2000	8,03	1,09

Após quarenta dias, foi realizado novamente a caracterização por espectroscopia FTIR (Figura 37) tanto no PVDF_{BPM} quanto no PVDF_{APM} irradiados a 500 kGy e novamente o espectro foi analisado; em especial as bandas de absorção na região de 1730 cm⁻¹ e 1853 cm⁻¹. O comportamento crescente no valor da intensidade das bandas em 1730 cm⁻¹ ao longo dos 40 dias, indica formação de novas ligações atribuídas à banda nessa região.

Em contrapartida, os valores das intensidades da banda na região em 1853 cm⁻¹ apresentaram valores decrescente em ambos PVDF no mesmo período de observação do processo de desvanecimento dos homopolímeros. Este comportamento, já observado por Pereira et al (2018), foi atribuído pelo seu grupo, ao processo de hidrólise de acordo com o esquema das rotas de radio degradação proposto por Boullier representado na FIGURA 32 (PEREIRA et al., 2018).

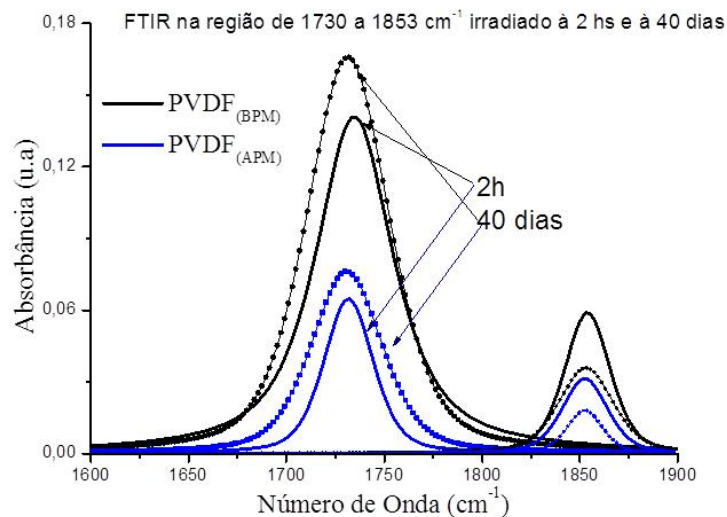


Figura 37 – FTIR na região de 1730 e 1853 cm⁻¹ após 2 horas e 40 dias à irradiação de 500kGy no PVDF

Na tabela 8 foi representada a relação das intensidades de absorção nas regiões de 1730 e 1853 cm⁻¹. Observa-se que a relação da diferença nas intensidades das respectivas bandas se mantém praticamente constantes, ou seja, para as amostras irradiadas com 500 kGy, a formação de -CH₂-CF₂-COF (banda em 1730 cm⁻¹) em função do processo de hidrólise ocorrido nas ligações -CF₂-CH₂-COOH (banda em 1853 cm⁻¹), não sofre alterações entre os diferentes pesos moleculares analisados do PVDF.

Tabela 8 – FTIR na região de 1730 e 1853 cm^{-1} após 2 horas e 40 dias à irradiação de 500kGy no PVDF.

	1730 cm^{-1}	1853 cm^{-1}
PVDF _{BPM}	1,172	0,609
PVDF _{APM}	1,174	0,580

Medidas de UV-Vis das amostras virgens de PVDF foram realizadas, em um primeiro momento para verificação de possíveis diferenças significativas em relação às espessuras, uma vez, que a variação da espessura, indica a variação do caminho óptico percorrido pelo feixe nas análises de espectrometria no UV-VIS (BATISTA, 2012). Pode-se verificar, a partir da FIGURA 38 homogeneidade suficiente para realização das medidas por esta técnica sem a necessidade de uma possível normalização de espessuras. Em seguida, a técnica de espectrofotometria no UV-Vis foi utilizada para a avaliação da evolução das ligações conjugadas C=C. Observa-se, ainda na referida FIGURA 38, intensidades de absorção na banda em 195nm, ou seja o conjugado C=C atribuído à essa região, tanto no PVDF_{BPM} quanto no PVDF_{APM} apresentam bandas com intensidades similares.

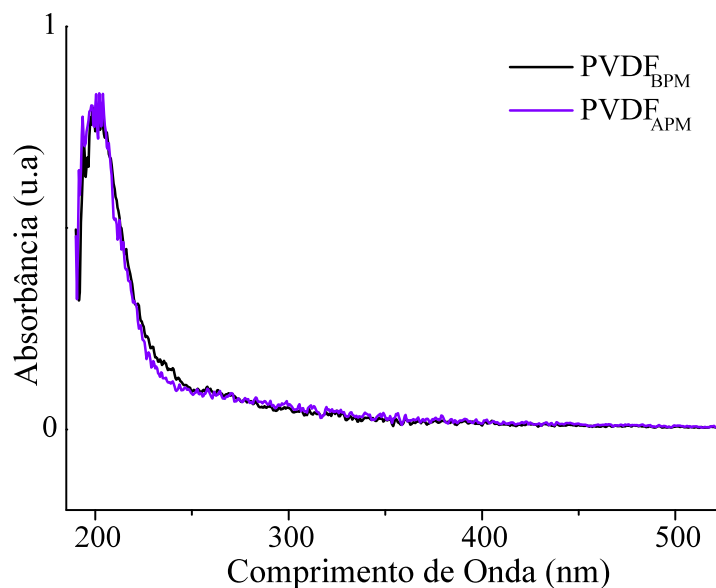


Figura 38 – Espectro UV-VIS das amostras virgens de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM}.

Averiguado a homogeneidade necessária na espessura para ambos pesos moleculares do PVDF, o homopolímero foi submetido a análise de absorção óptica na região do espectro UV-Vis para avaliação de possíveis influência de diferentes pesos moleculares em resposta à radio indução. Na FIGURA 39, é apresentado os espectros de absorção entre 190 e 800 nm das amostras irradiadas. Os picos observados são atribuídos à formação de conjugados C=C relativos aos singletos (em 195nm), dupletos (em 223nm) e tripletos (em 274nm). A medida que

aumenta-se a dose de radiação, os singletos (194nm), transformam-se em dupletos (223nm) e os dupletos vão gradualmente se transformando em tripletos (274nm) (DAUDIN; LEGRAND; MACCHI, 1991),(MEDEIROS; FARIA, 2008).

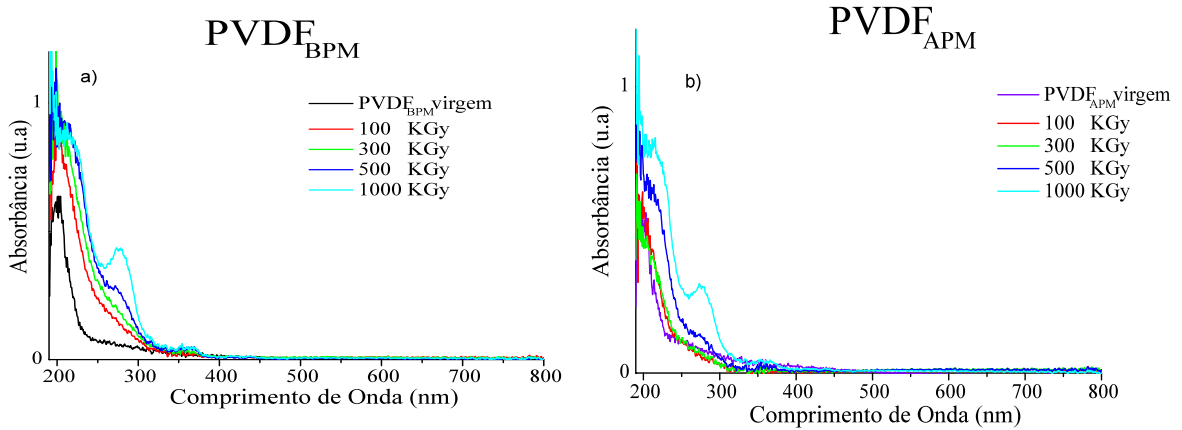


Figura 39 – Espectrogramas das amostras de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} irradiados com doses de 100, 300, 500, 1000 e 2000 kGy.

Na FIGURA40, é apresentado os espectros das amostras de PVDF irradiadas com 100 e 1000 kGy em ambos pesos moleculares, cujo “deslocamento” das bandas de absorção a partir do aumento da dose, pode ser observado com maior clareza. Nas amostras expostas à dose de 100 kGy, observa-se bandas em 195nm, atribuídas ao singlete. Aumentando-se a dose para 1000 kGy, observa-se a tendência de saturação na referida região e o surgimento das bandas atribuídas aos dupletos (em 223nm), cuja maior intensidade pode ser observada no PVDF_{APM}.

Pode-se observar, simultaneamente aos dubletos, o início da formação de tripletos (em 274 nm) no qual o valor da intensidade dos respectivos PVDF são similares.

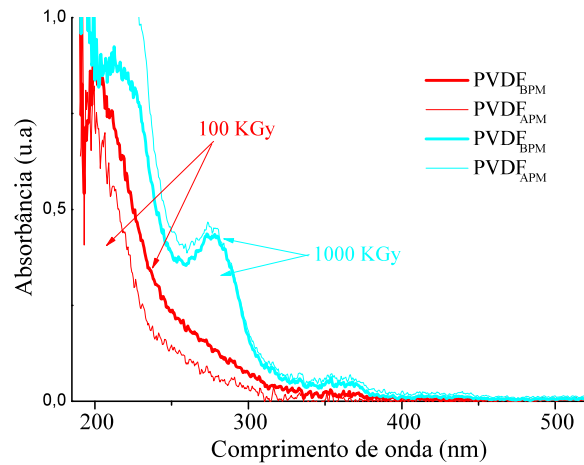


Figura 40 – Espectros UV-VIS das amostras de PVDF irradiadas com 100 e 1000 kGy.

Dessa forma, afim de analisar com maior critério os espectros na região do UV –VIS e estabelecer parâmetros de comparação entre as bandas 223 e 274 nm das amostras de PVDF após irradiação, observadas na FIGURA 40, foi realizado um ajuste de picos em linhas Gaussiana-Lorentz com o auxílio do programa PeakFit® (VIDE FIGURA41).

No ajuste, as bandas de absorção nos respectivos comprimentos de onda 223, 274 nm cujo limite de dose de radiação gama associados à insaturação não foi alcançado, ou seja, a formação de dubletos (223 nm) e tripletos (274nm) é detectado simultaneamente, tanto no PVDF_{BPM} quanto no PVDF_{APM} em dose de radiação gama de até 1000 kGy.

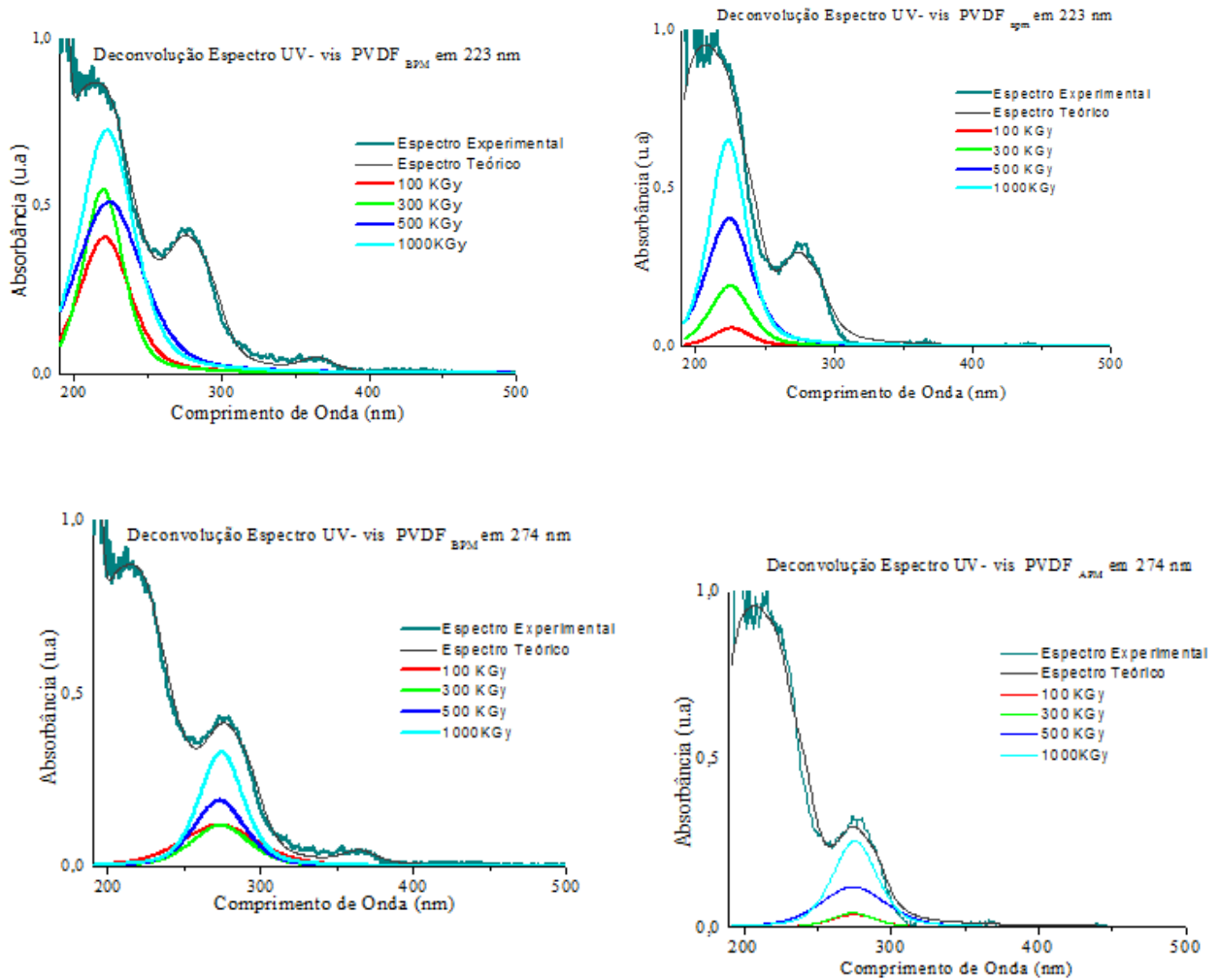


Figura 41 – Ajuste dos picos no espectro UV-VIS das amostras de PVDF_{BPM} e PVDF_{APM} irradiados com radiação gama de 100 a 1000 kGy.

Na tabela 9 é apresentado os respectivos valores da intensidade das bandas de absorção no espectro das amostras de PVDF_{APM} em relação às intensidades das bandas do PVDF_{BPM} na região das bandas em 223nm e 271 nm entre a faixa de dose de 100 à 1000 kGy, com base nos espectros UV-VIS apresentados na FIGURA 41. As análises da banda na região de 195 nm foi omitida, pois a mesma se encontra próxima à faixa de limite do detector de modo que observa-se elevada flutuação nos seus valores.

É importante ressaltar, porém, que as bandas em 223 nm e 274 nm ainda apresentam tendência evolutiva, ou seja, com as doses de radiação cujos homopolímeros foram expostos, as respectivas bandas não alcançaram o estado de saturação.

Tabela 9 – Valores relativos entre a intensidade das bandas 223 nm e 274nm na faixa de dose de 100 a 1000 kGy.

Dose	(%) ~ 223 nm	(%) ~ 274 nm
0		
100	83,37	65,72
300	63,85	61,69
500	20,45	34,55
1000	10,12	22,86

Apesar do aumento gradativo observado no valor absoluto das bandas na mesma faixa de energia de radiação, tanto para PVDF_{BPM} quanto para PVDF_{APM}, observa-se, a tendência da redução dos valores relativos apresentados na tabela em função do aumento de dose, fato este, que indica a formação de dubletos conjugados no PVDF_{BPM} e PVDF_{APM}, saturam-se em valores absolutos em função do aumento gradativo na intensidade das bandas atribuídas aos respectivos tripletos, com o aumento da dose de radiação gama.

A partir da FIGURA 42, o comportamento evolutivo das bandas 223 e 274nm nos quais apresentam faixa de dose entre 100 à 500 kGy, tendências semelhantes de progressivo aumento nas respectivas intensidades. Esse comportamento reforça o indício de que, nessa faixa de energia de radiação, a banda em 223 nm ainda não se encontra totalmente saturada, uma vez que, pelo programa PeakFit®, ainda é possível quantificá-las. No entanto, a pequena diminuição na intensidade da banda 274 na faixa de dose entre 100 e 300 kGy, observada nas amostras de PVDF_{APM}, esteja relacionado ao reajuste das estruturas das cadeias.

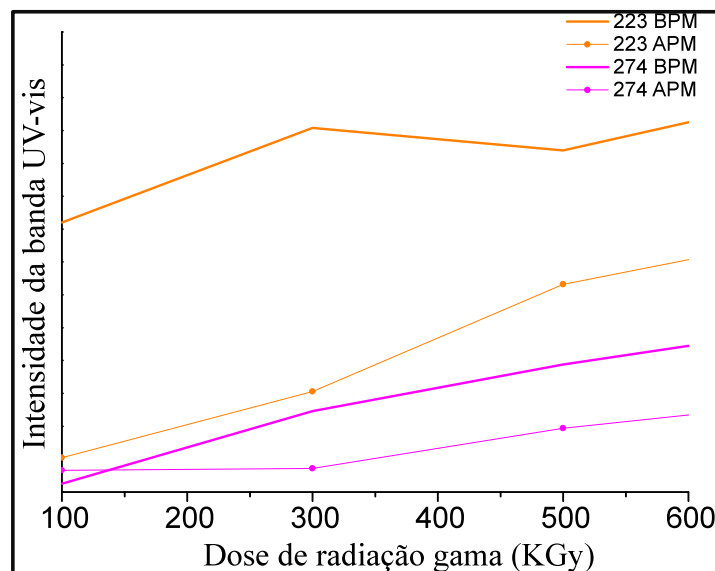


Figura 42 – Comportamento evolutivo das bandas 223 e 274 nm correspondentes a dose de 100 a 500 KGy.

Após 40 dias do processo de irradiação, foi realizado novamente, análises UV-VIS.

Representamos na Figura 43 apenas as doses de 500 kGy, estendendo-se esse comportamento às demais doses. Os espectros ópticos obtidos, nesse intervalo de tempo entre a irradiação e a obtenção dos respectivos espectros, foram muito semelhantes, o que indica uma certa tendência em estabilidade estrutural das amostras relacionados aos defeitos radioinduzidos.

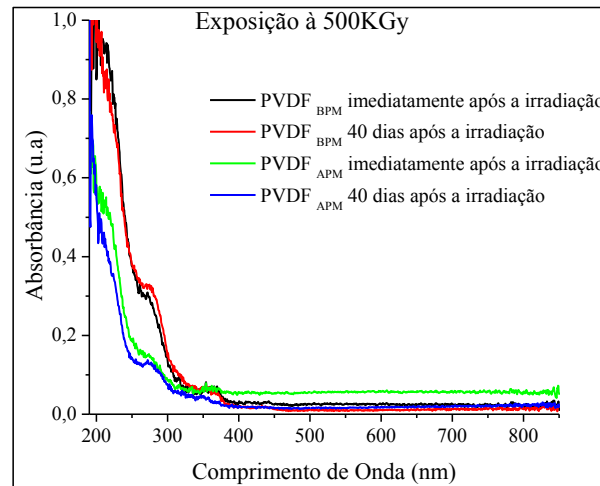


Figura 43 – Espectro UV-VIS das amostras de PVDF irradiadas realizadas imediatamente e após 40 dias.

As análises de DSC foram realizadas com finalidade de avaliar os mecanismos de danos na fase cristalina do polímero quando submetido a altas doses de radiação gama. Nos termogramas da Figura 44 foi apresentado a análise realizada no homopolímero virgem..

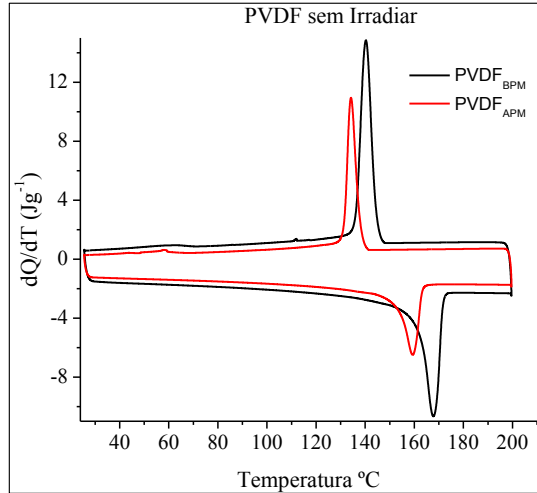


Figura 44 – Termograma característico do PVDF.

Os termogramas característicos do PVDF_{BPM} e do PVDF_{APM}, cuja menor T_M referente ao PVDF_{APM} (T_{MAPM}) em relação ao PVDF_{BPM} (T_{MBPM}), indica menor ordem cristalina do PVDF_{APM}. A análise dos dados apresentados na TABELA 10, com base na FIGURA 44, indica o menor calor latente ao PVDF_{APM}, ou seja, o PVDF_{BPM} possui uma estrutura, cujo volume da respectiva fase cristalina é maior em relação ao volume da fase cristalina no PVDF_{APM}.

Tabela 10 – Valores de calor latente e temperatura de fusão cristalina do PVDFBPM e PVDFAPM Virgens

	PVDF _{BPM}	PVDF _{APM}
L_M (Jg ⁻¹)	45,32	37,65
T (°C)	167,79	159,3

Na FIGURA 45, foi destacado, separadamente, a região do pico endotérmico de fusão cristalina PVDF de ambos pesos moleculares em função da dose de radiação. Observa-se, claramente, menores picos endotérmicos nas amostras de PVDF_{APM}.

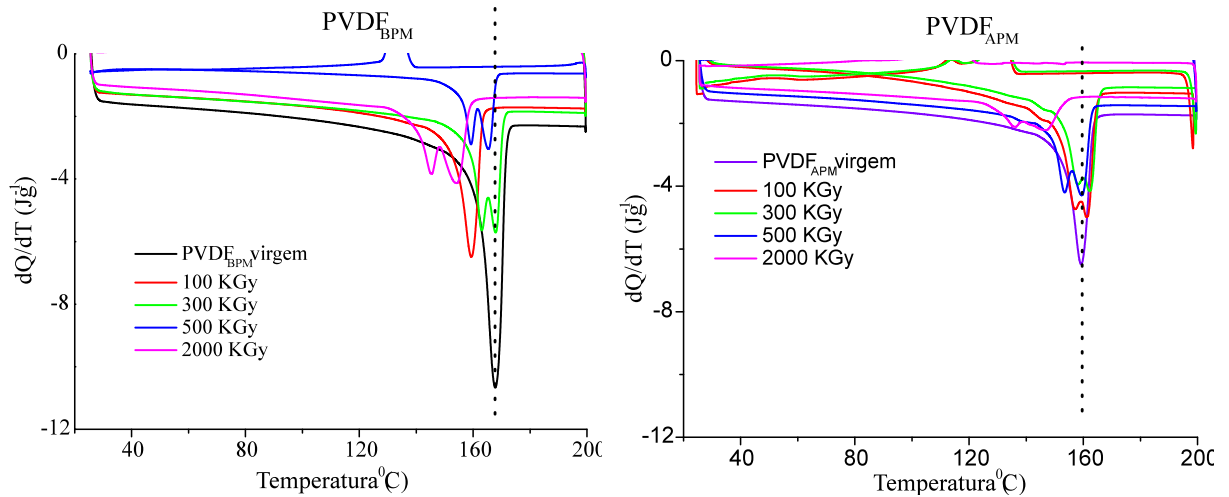


Figura 45 – Região endotérmica do pico de fusão cristalina do PVDF em função da dose.

Para melhor análise comparativa entre os PVDFs, na FIGURA 46, os picos endotérmicos da FIGURA 45 foram dispostos em destaques com respectivos pesos moleculares do homopolímero em função da dose de radiação gama. Os valores do calor latente de fusão cristalina e a temperatura de fusão cristalina foram registrados na TABELA 11

Novos picos de fusão cristalina, em função da irradiação para ambos PVDF é observado na FIGURA 46, sem a prévia observação de um ombro nos respectivos pico principal, ombros, esses, detectados nos trabalhos de BATISTA, (2017) e PEREIRA (2018), também em doses de radiação gama de 100 kGy. No entanto, esta diferença entre os resultados pode estar relacionada à diferença na estrutura cristalina das amostras obtidas em ambos trabalhos devido ao processo de síntese dos respectivos filmes.

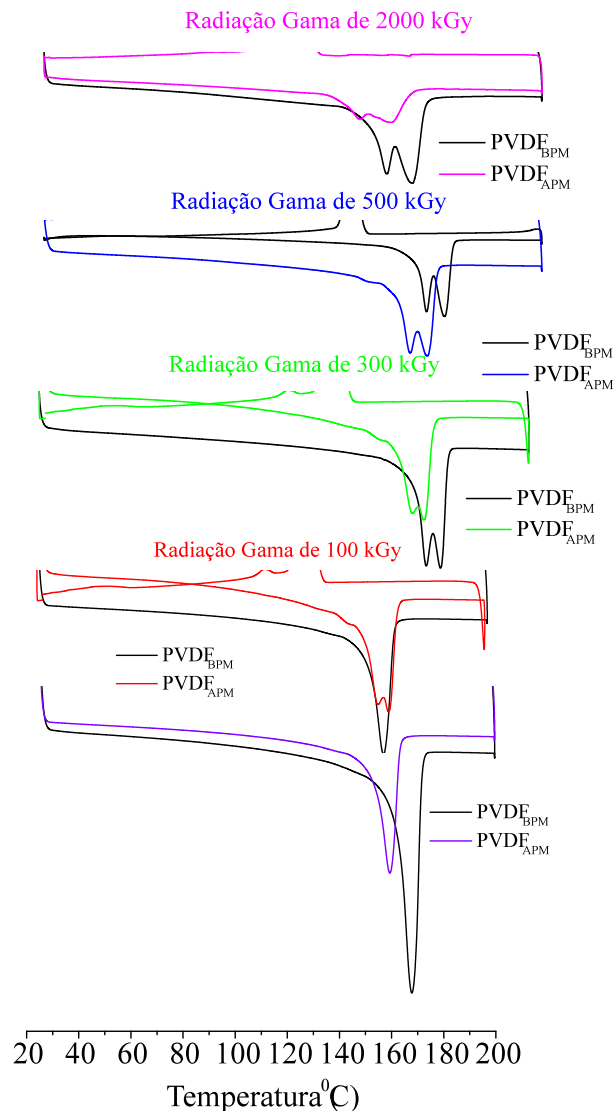


Figura 46 – Picos de fusão cristalina das amostras de PVDF virgem, $PVDF_{APM}$ e $PVDF_{BPM}$ irradiados com doses de 100, 300, 500 e 1000 kGy.

BATISTA, (2017) e PEREIRA, (2018) adotaram o método de síntese para os filmes de PVDF por prensagem, a partir de prensa hidráulica à 1 tonelada previamente aquecidas à 200 °C para obtenção de suas amostras, as quais, possivelmente deram resultados a filmes cuja conformações predominantes foram na fase α . Como já citado neste trabalho (vide seção 2.1) esta fase é predominante em temperaturas acima de 110 °C e é considerada a fase mais estável da estrutura cristalina no PVDF.

Na TABELA11, observa-se a diminuição de T_M , predominantemente nas amostras de $PVDF_{BPM}$ em doses de até 500 kGy, muito embora, ainda de acordo com a TABELA, a redução do L_M é mais acentuada nas amostras de $PVDF_{APM}$. A perda na intensidade do valor do calor latente de fusão implica na redução do volume da fase cristalina na estrutura polimérica, nesse contexto, BATISTA, (2017) também atribuiu à redução de T_M à perda do grau de cristalinidade das estruturas poliméricas. De fato, os danos radioinduzidos (cisão e reticulação) que surgem

na região das lamelas cristalina, são removidos para a fase amorfa, resultando na redução do volume cristalino da estrutura original. A região receptora da, então parte cristalina defeituosa (região semi-cristalina) dá origem ao segundo pico de fusão, este, com menor intensidade como observado no termograma de análise DSC(LOVINGER, 1983),(BATISTA, 2012),(BATISTA; FARIA, 2017b),(PEREIRA et al., 2018). Possivelmente a formação da cristalização secundária no PVDF_{APM} está associada à formação de cristalitos mais instáveis de forma que o processo de fusão correspondente ocorre em temperaturas inferiores em relação ao PVDF_{BPM}.

Tabela 11 – Calor latente e temperatura de fusão cristalina em função da dose de radiação gama do PVDF_{BPM} e PVDF_{APM}

Irradiação gama (kGy)	PVDF _{BPM} / PVDF _{APM}									
	virgem		100		300		500		2000	
L _M (J/g)	45,32	37,67	39,77	35,79	43,72	21,33	44,59	36	40,93	26,08
T _M (°C)	167,79	159,3	168,6	161,5	168,2	162,6	165,6	159,6	154,3	147,1

Ainda de acordo com a TABELA 11, o L_M da amostra PVDF_{APM} em dose de 300 kGy, apresenta um valor atípico, claramente, ocorreu algum imprevisto, uma vez que o valor de 21,33 KJ/g indica uma porção cristalina muito baixa. Possivelmente ocorreu algum problema na cristalização durante na evaporação do solvente durante o processo de síntese como por exemplo, falta de energia elétrica que resfria o solvente ou pode ter ocorrido problema no resfriamento do 1º ciclo, o que acarreta em um recristalização parcial, levando a um volume cristalino menor. Todavia, o L_M para as amostras de PVDF_{APM}, manteve-se, basicamente inferior ao PVDF_{BPM}

Nas amostras de PVDF_{BPM} irradiadas, foram perceptíveis, o surgimento de novos picos de fusão à temperaturas menores em relação ao pico principal dos PVDFs virgens, ao contrário, nas amostras de PVDF_{APM}, como registrado na Tabela 11, para doses de até 500 kGy, observamos picos de fusão cristalina, fundirem-se em temperaturas maiores em relação em relação à T_M da respectiva amostra virgem. Porém, há relatos na literatura de trabalhos realizados com irradiação do PVDF, nos quais mecanismos desencadeados por diferentes fontes de radiação favorece a obtenção do segundo pico de fusão cristalina em temperaturas abaixo ou acima do pico principal - radiações corpusculares (elétrons e íons pesados) os picos secundários aparecem em temperaturas abaixo do pico principal e para radiações eletromagnéticas (raios X e gama) os picos aparecem em temperaturas maiores (ZHUDI; WENXUE; XINFANG, 2002),(BATISTA, 2012), (NASEF; SAIDI; DAHLAN, 2002). Sendo assim, neste trabalho, é possível a identificação do pico principal e do pico secundário no processo de fusão cristalina estarem localizados na maior temperatura e menor temperatura de fusão, respectivamente.

4.2 Eficiência de atenuação de raios X em nanocompósitos com matriz de PVDF preenchidos com materiais grafíticos

A blindagem de radiação descrita na seção 3.4.2 foi medida em compósitos, nos quais, aqueles potencializados com OG, apresentaram um aumento quatro vezes maior em relação aos demais materiais grafíticos.

O coeficiente de atenuação mássica foi medido com fótons de raios X em energias de 6,9; 8,1; 17,5 e 22,1 keV. A densidade (ρ_{comp}) do compósito com matriz de PVDF reforçado com materiais grafíticos, foi calculada utilizando-se a média ponderada descrita pela equação 4.4:

$$\rho_{\text{comp}} = \rho_{\text{PVDF}} * w_{\text{PVDF}} + \rho_{\text{mat.graf}} * w_{\text{mat.graf}} \quad (4.4)$$

onde $w(\text{PVDF})$ e $w(\text{Mat.Grafit})$ são, respectivamente, as frações mássicas de PVDF e do material grafítico utilizado para preencher o nanocompósito. Neste caso, para nanocompósitos preenchidos com 1,88wt% de material grafítico, temos: $w(\text{PVDF}) = 0,9812$ e $w(\text{Mat.Grafit}) = 0,0188$.

Os testes para blindagem de radiação de raios X tiveram início com os fótons de energia de 6,9 keV (tubos de Cobalto). Para essa mesma energia, foram testados PVDF/x%OG ($x = 0,5$ e 1%). Os resultados são mostrados na Figura 47.

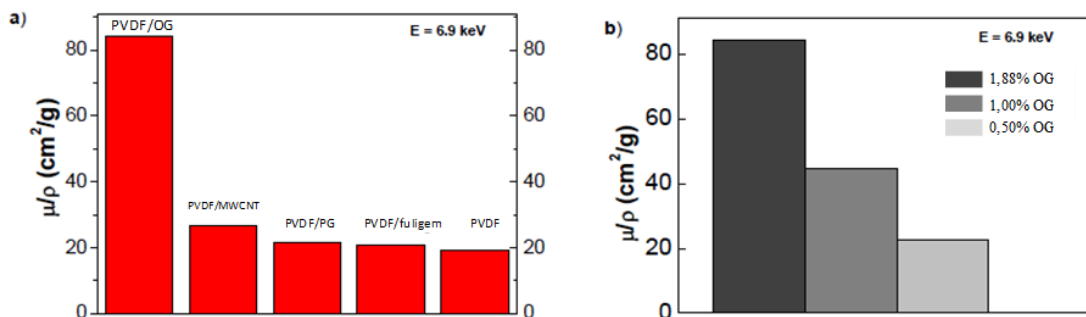


Figura 47 – Coeficiente de atenuação mássica do (a) compósitos preenchidos com 1,88% dos materiais grafíticos (OG, MWCNT, PG, Fuligem) e PVDF puro; (b) compósitos preenchidos com diferentes concentrações de OG.

Nesta faixa de energia, pode-se observar significativa atenuação do nanocompósito PVDF/OG em relação às demais amostras reforçadas com GP, MWCNT e Carbono Amorfo (fuligem) cujo coeficiente de atenuação mássico, foi equivalente $\mu/\rho = 84,3 \text{ cm}^2/\text{g}$, cerca de 4 vezes maior em relação ao PVDF/GP. Para essa mesma energia, foram acrescentados testes de atenuação para compositos reforçados com OG em demais concentrações: PVDF/x%OG ($x = 0,5$ e 1%)

Vale ressaltar que apenas 1% de OG (cerca de 2,14 x menos em relação aos demais materiais grafíticos), atenuou, basicamente, 2x mais radiação de raios X. Apenas quando a concentração de OG foi reduzida para 0,5%, ou seja, 3,76 vezes menos OG em relação aos demais materiais grafíticos, o referido coeficiente de atenuação mássico foi próximo ao PVDF puro.

Na Figura 48 estão representados os valores do μ/ρ observados para nanocompósitos nas demais energias de radiação. Observa-se que PVDF/GP (21,4cm²/g) e PVDF/fuligem (20,5 cm²/g), possuem valores muito próximos aos valores do PVDF puro (19,3cm²/g). Os valores teóricos calculado pelo banco de dados de seção transversal de fóton do NIST cujo valor é μ/ρ (PVDF puro) = 18,4cm²/g estão próximos aos obtidos experimentalmente.

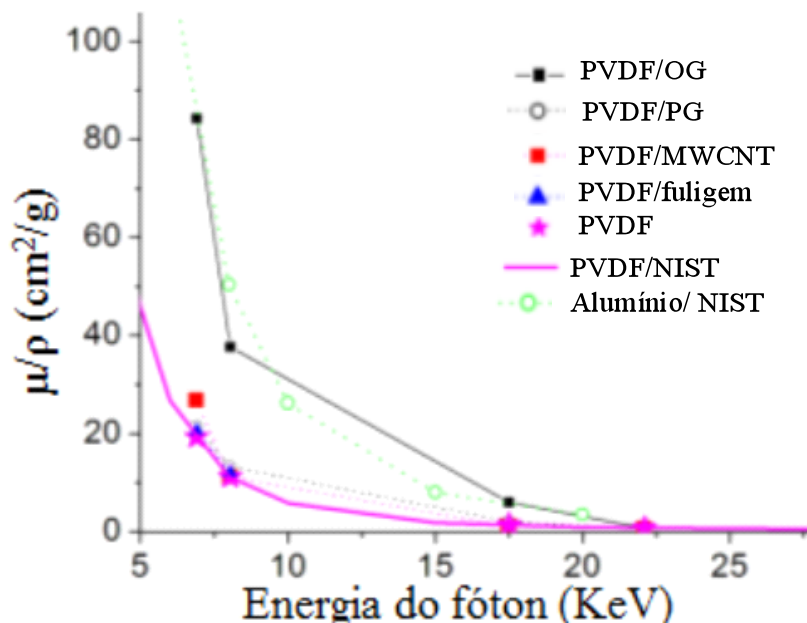


Figura 48 – Coeficientes de atenuação mássico de nanocompósitos com matriz de PVDF preenchidos com 1,88% de materiais grafíticos (OG, MWCNT, PG e fuligem), para fótons com energia de 6,9; 8,04; 17,5 e 22,1 keV (retirado de VIEGAS et al. 2017).

A análise por FTIR foi utilizada para avaliar a ação dos materiais grafíticos na fase cristalográfica das amostras. Na Figura 49, os espectros FTIR dos compósitos de PVDF reforçados com 1,88% de materiais grafíticos (fuligem, PG, MWCNT e OG) foram comparados ao PVDF puro. Destaca-se nessa análise, a região entre 480 e 860 cm⁻¹ do espectro da amostra de PVDF/OG, na qual observa-se comportamento semelhante para as curvas de concentração em 1,88% o que reforça a condição de miscibilidade entre os monômeros do PVDF e o OG, tornando-o verdadeira mistura. As bandas observadas no espectro da FIGURA 49 indicam que as amostras se cristalizaram, predominantemente na fase γ -PVDF (Vide Tabela 5).

A banda em 813 cm⁻¹, a qual é prevista apenas para a fase γ -PVDF, sofre redução em sua intensidade em relação à banda atribuída à fase β observada na região de 840 cm⁻¹

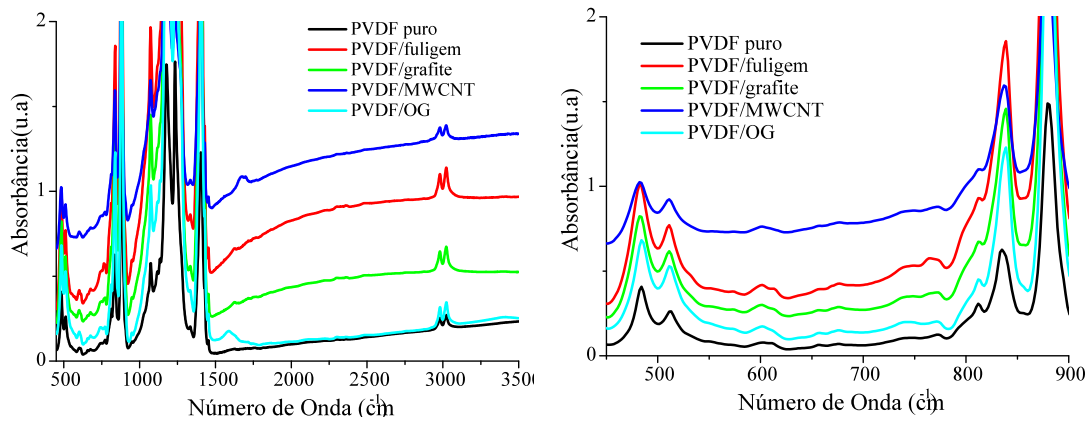


Figura 49 – Espectros FTIR dos compósitos PVDF reforçados com 1,88% de materiais gráfiticos.

nos compósitos preenchidos com OG, GP, fuligem e MWCNT. BATISTA, (2012) atribuiu essa diminuição de intensidade à possível restrição na vibração de ligações CH_2 . Observa-se, ainda na FIGURA 49, que a amostra de PVDF/OG parece ter cristalizado mais na fase β do PVDF, uma vez que, as bandas atribuídas à fase γ são menos proeminentes no espectro em relação às demais amostras e, a ausência de picos de absorção em $477, 511, 880$ e 837 cm^{-1} , indica fortemente, a predominância da fase morfológica β PVDF. Em outras palavras, a partir dos dados coletados dos espectros FTIR obtidos na FIGURA 49, conclui-se a fase γ se converteu parcialmente para fase da conformação cristalina β PVDF.

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi investigado a distribuição e os aspectos dos diferentes materiais gráfiticos (OG, MWCNT, PG e fuligem), na superfície da matriz de PVDF, assim como suas influências na estrutura cristalina e na conformação da cadeia polimérica. As imagens MEV do PVDF puro e dos compósitos preenchidos com 1,88% wt (OG, MWCNT, PG e fuligem) foram representadas na Figura 50.

As imagens micrográficas possibilitou observar o estado de dispersão de cada material gráfitico na respectiva matriz polimérica: o grafite pirolítico dispersou-se em espaços entre as esferulitas, o MWCNT teve sua dispersão melhor distribuída sobre a superfície das esferulitas; a dispersão da fuligem, ocorreu, de forma homogênea, entre os espaços vazios ao longo da cadeia de PVDF, porém não foi observado alguma interação efetiva.

Destaca-se na Figura 51, a micrografia realizada no nanocompósito PVDF/PG, cujas nanofolhas desse material gráfitico proporcionam condições favoráveis à formação de esferulitas uma vez que é possível observar a distribuição do PG entre suas superfícies adjacentes da matriz PVDF.

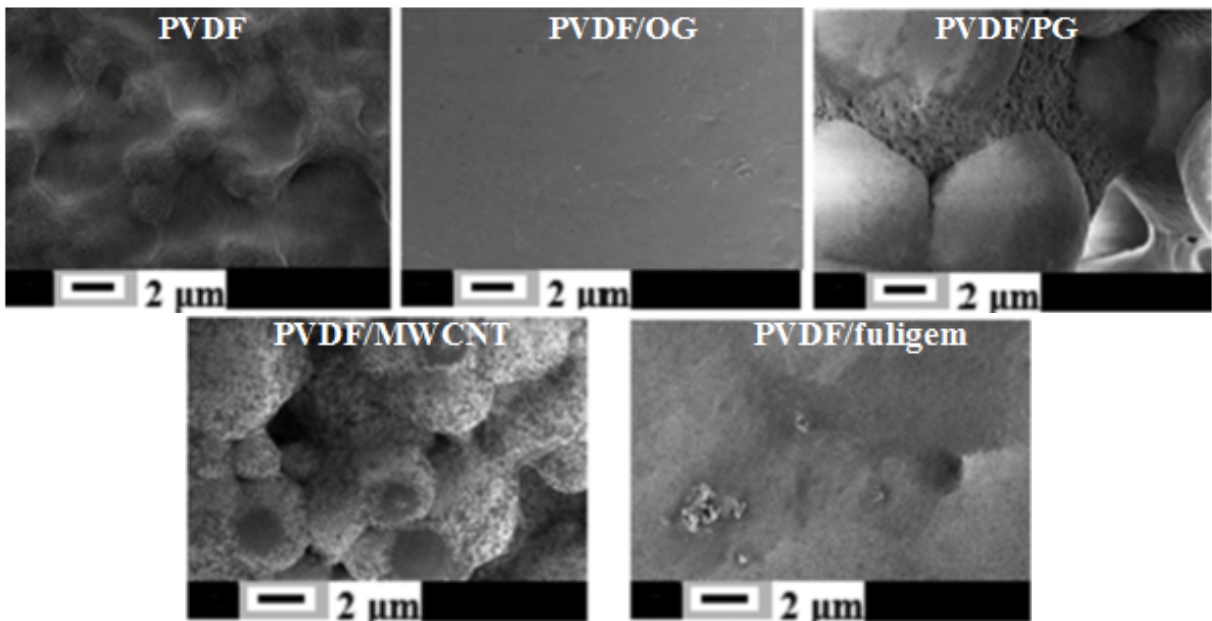


Figura 50 – Micrografia (escala de 2 μm) do homopolímero PVDF preenchido com 1.88 wt % OG, PG, MWCNT, e fuligem.

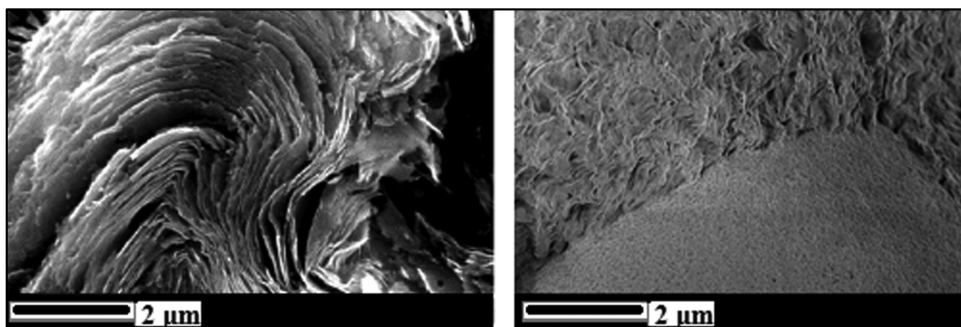


Figura 51 – Representação por micrografia da deposição do grafite pirolítico (PG) entre superfícies adjacentes da matriz PVDF e, conseqüentemente, formação de esferulitas: PG puro (esquerda) e nanocompósito PVDF/PG (à direita).

Observa-se que as esferulitas não são observadas em todos os compósitos. A ausência das esferulitas no compósito PVDF/OG, indica uma distinção que a interação entre as cadeias da matriz PVDF e as nanofolhas de OG ocorre de forma distintas em relação aos demais materiais gráfiticos, de forma a impedir a formação das esferulitas na estrutura cristalina.

As análises micrográfica sobre a dispersão do OG na matriz de PVDF foram extendidas para compósitos PVDF/OG em concentrações de 0,5 e 1,0 % wt de óxido de grafeno como mostrado na Figura 52.

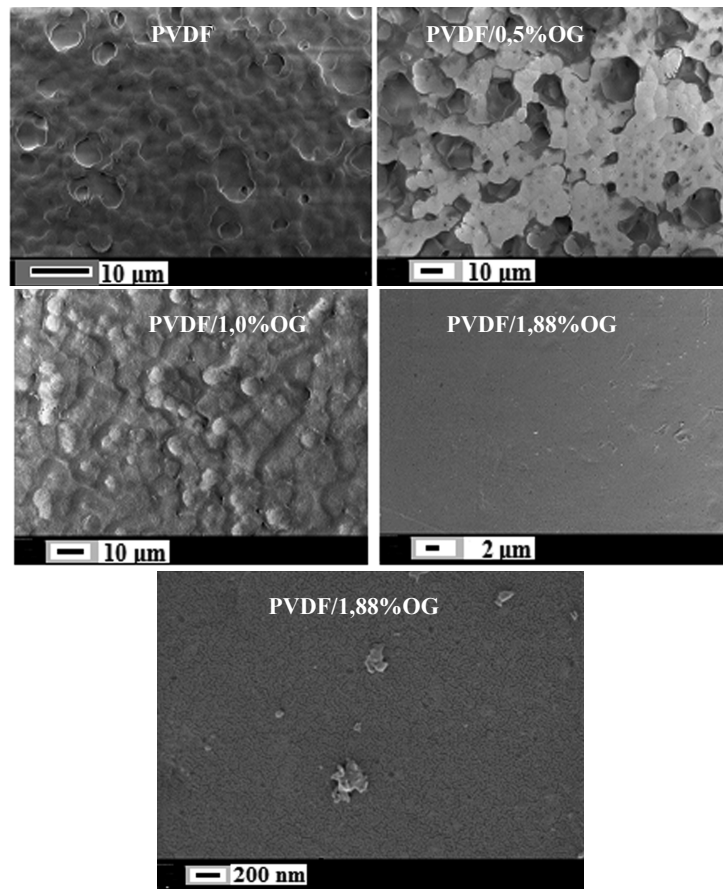


Figura 52 – Micrografia do PVDF puro e preenchido com 0.5%, 1.0%, e 1.88% OG. Em destaque, PVDF/OG reforçado com 1,88% (inferior) onde mostramos uma região com agregação de folhas de OG.

Em menores quantidades, as esferulitas ainda se formaram. Este resultado comprova que, além de fatores tais como concentração de PVDF, temperatura, substrato utilizado, a concentração de OG na matriz polimérica, também, interfere diretamente na formação da estrutura cristalina do compósito.

A imagem de micrografia, mostrada na Figura 52 evidencia a boa dispersão homogênea de óxido de grafeno em matriz de PVDF. Atribuímos essa característica à forte interação entre os grupos oxigenados, especialmente os grupos C=O na superfície do OG e do grupo fluorita CF_2 na matriz PVDF.

Em relação a porosidade, tanto na Figura 51 quanto na Figura 52 não foi observado poros nas amostras de PVDF/1,88% OG, o que reforça, ainda mais a possibilidade da forte interação entre o óxido de grafeno e a matriz, ao contrário do observado nos compósitos preenchidos com PG, MWCNT e fuligem, os quais apresentaram certo grau de porosidade em sua superfície, o que pode indicar, assim, menor interação entre os respectivos materiais grafíticos e a matriz polimérica, em relação à interação do OG com o PVDF.

A técnica DSC também foi utilizada para compreender a cristalinidade dos compósitos. A segunda corrida dos termogramas DSC do PVDF puro e PVDF/1,88% materiais grafíticos (OG, MWCNT, PG e Fuligem) estão representados na Figura 53.

A temperatura de cristalização (T_M) e o correspondente calor de fusão (L_M) estão apresentados na Tabela 12. A adição dos materiais grafíticos na matriz polimérica de PVDF proporcionou a redução tanto de T_M quanto de L_M . Ao considerar que L_M é proporcional ao volume cristalino, esta adição explica a diminuição do grau de ordem das células cristalinas.

Os dados apresentados na Tabela 12 revelam que o PVDF puro e o PVDF preenchido com óxido de grafeno, manteve praticamente inalterados as temperaturas de cristalização (160°C e 159,3°C respectivamente). Além disso, OG foi o único entre os materiais grafíticos que apresentou menor redução no valor do L_M e, conseqüentemente, melhor estabilidade na fração cristalina do respectivo compósito polimérico.

Em síntese, neste trabalho foi demonstrado, entre outras inúmeras aplicações do grafeno funcionalizado, no caso o OG, sua aplicação na área de radiação, tanto para atenuação de raios X, quanto para aumento da radio- resistência dos compósitos poliméricos preenchidos com apenas 1,88% de OG (Viegas et al., 2017(VIEGAS et al., 2017)).

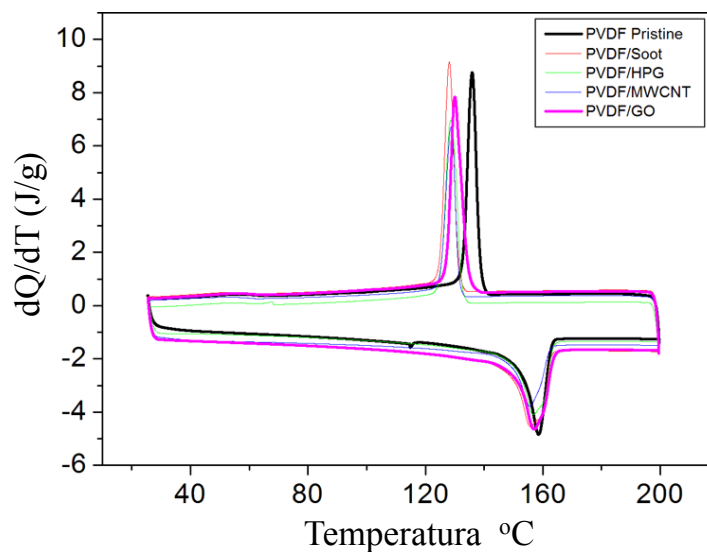


Figura 53 – Termograma DSC do homopolímero PVDF e nanocompósitos preenchidos com 1,88wt% dos materiais grafíticos (OG, MWCNT, PG, e fuligem). Dois ciclos completos foram realizados para cada amostra no intervalo de temperatura entre 25 e 200 °C, à taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

Tabela 12 – Temperatura de cristalização (T_M) e calor latente de fusão (L_M) originados a partir da Figura 53 para PVDF puro e nanocompósitos de PVDF reforçados com 1,88 wt% dos respectivos materiais grafíticos (GO, MWCNT, PG, e fuligem).

	PVDF	PVDF/OG	PVDF/PG	PVDF/MWCNT	PVDF/Fuligem
Calor latente de fusão (J/g)	44,1	39,57	30,28	28,8	34,4
Temperatura de Fusão ($^{\circ}$ C)	160,0	159,3	150,8	155,7	155,9

Após a identificação do PVDF/OG como compósito de maior potencial atenuador, as amostras foram expostas à dose de irradiação gama com energia de 500 kGy no laboratório de irradiação gama (LIG) de acordo com os parâmetros estabelecidos na seção 3.3, para investigação das propriedades de radio-resistência do nanocompósito. O processo de radio degradação foi analisado através do espectro FTIR das amostras. Vale ressaltar que, nessa análise, foi utilizado o ambiente em vácuo, o que reduziu consideravelmente possíveis interferências causadas pela absorção de vapor d'água ou CO₂.

Na Figura 54 é apresentado o espectro FTIR do nanocompósito PVDF/4%OG irradiado com 500 kGy, no qual foram acrescentadas as análises das amostras do homopolímero PVDF e do PVDF/ 4% OG sem irradiar.

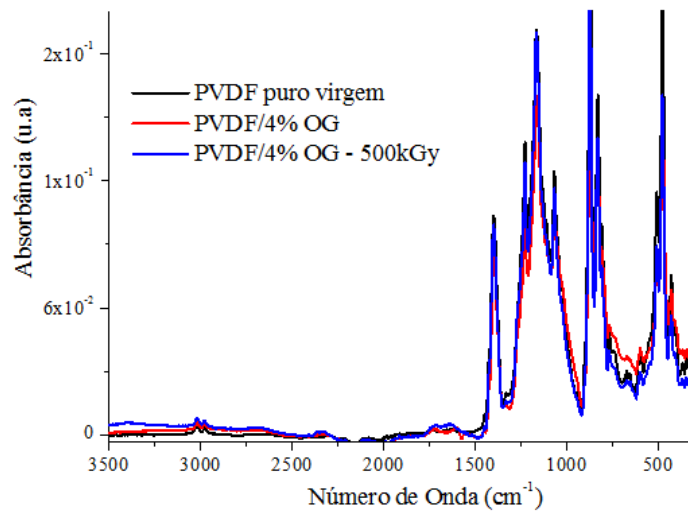


Figura 54 – Espectro FTIR em ambiente de vácuo do nanocompósito PVDF/4%OG antes e após irradiação gama com 500 kGy.

Novamente, observa-se a diminuição da intensidade das bandas na região do espectro entre 1500 e 400 cm⁻¹ do homopolímero na amostra de PVDF/4%OG devido às interações das ligações CH₂ e CF₂ da matriz de PVDF com os grupos funcionais do OG.

Na região entre 3500 e 2900 cm^{-1} (FIGURA 55), a banda de absorção em 3402 cm^{-1} é atribuída ao estiramento das ligações O-H do óxido de grafeno (GAHLOT et al., 2015) e a variação na intensidade das bandas de absorção em 3020 e 2980 cm^{-1} , as quais são associadas aos modos de estiramentos das ligações C-H dos grupos $-\text{CH}_2$ (seção 4.1), está diretamente relacionada à variação do número de átomos de hidrogênio das respectivas ligações, o que possibilita acompanhar o processo radioinduzido a partir do fluxo de hidrogênio devido ao processo de cisão da cadeia polimérica, a partir da variação da intensidade das bandas nessa região.

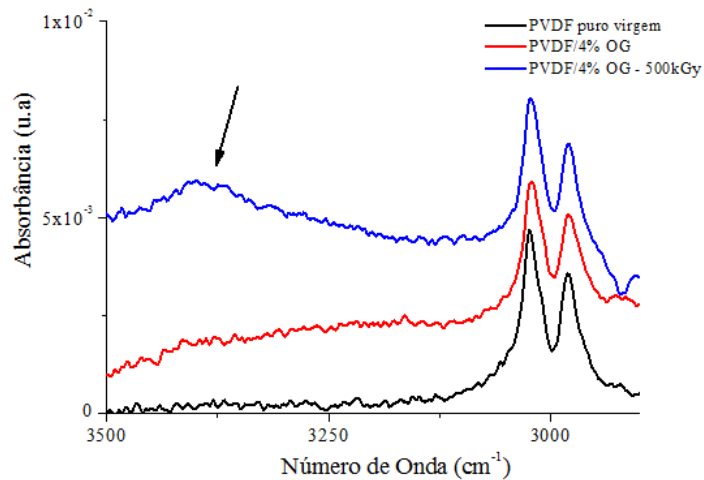


Figura 55 – Espectro FTIR, em ambiente de vácuo, na região entre 3500 e 2900 cm^{-1} do nanocompósito PVDF/4%OG antes e após irradiação gama com 500 kGy.

Ao deslocar as análises de radio degradação para a região espectral entre 1700 e 1800 cm^{-1} FIGURA 54, cuja análise foi alvo de extensa discussão sobre o processo de desvanecimento dos efeitos radioinduzidos no PVDF na banda em 1730 cm^{-1} (seção 4.1), foi realizado o ajuste de linhas de Lorentz na região com o programa PeakFit®, apresentado na FIGURA 56 na referida banda. O primeiro ponto que chama atenção, é o fato de que a amostra de PVDF/4%OG virgem apresenta absorção na região da banda em 1730 cm^{-1} . Nos trabalhos desenvolvidos por VIEGAS et al. (2017), os espectros FTIR das amostras de PVDF/OG irradiados com 1000 kGy nessa região não apresentaram absorção, provavelmente devido ao pouco intervalo de tempo entre o armazenamento das amostras e a obtenção dos respectivos espectros: cerca de 2 a 3 semanas.

As bandas na região em 1730 cm^{-1} são atribuídas à ligações C=O laterais ao eixo da cadeia, sendo essas, mais expostas à interação com o ambiente; interações essas, associada à formação de $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{COF}$ (banda em 1730 cm^{-1}) devido ao processo de hidrólise (BOULLIER; ESNOUF; MOËL, 2003).

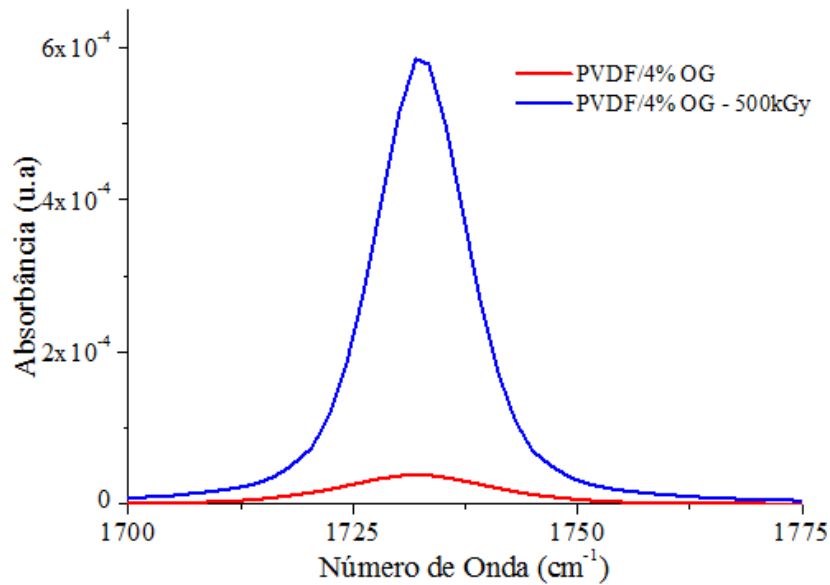


Figura 56 – Deconvolução do espectro FTIR em ambiente de vácuo na região da banda em 1730 cm^{-1} .

Nesse contexto, há fortes indícios de que a cadeia polimérica do PVDF interagiu com a água do ambiente ao longo do período de armazenamento da amostra, o qual foi de aproximadamente 24 meses, o que reforça, ainda mais a eficiência do OG no processo de radio-resistência do PVDF, uma vez que o intervalo de tempo no armazenamento das amostras nesse trabalho foi significativamente superior ao período de armazenamento das amostras utilizadas por [VIEGAS et al. \(2017\)](#).

Novamente, é válido, reforçar que as condições de medidas FTIR foram realizadas com parâmetros distintos das análises realizadas na seção 4.1. Diante disso, para ter-se um parâmetro comparativo do processo de radio degradação entre as amostras analisadas, foi adotado como referencial a banda de absorção em 1404 cm^{-1} no espectro FTIR nas amostras do homopolímero PVDF e na amostra do nanocomósitos PVDF/4%OG a qual é atribuída à fase α . Como já foi relatado, esta fase apresenta maior estabilidade estrutural do homopolímero PVDF, conseqüentemente, suas respectivas bandas também apresentam maior estabilidade em relação às demais fases cristalinas([Basset, 1982](#)).

A figura 57 representa o espectro FTIR das amostras após as mesmas serem submetidas à irradiação gama com energia de 500 kGy a) FTIR do homopolímero PVDF obtido em ambiente atmosférico e b) FTIR do nanocomposito PVDF4%OG obtido em ambiente de vácuo. As bandas em 1404 cm^{-1} está indicada com a seta preta, a região em 2980 e 3020 cm^{-1} , com a seta vermelha e a região em 1730 cm^{-1} , com a seta verde.

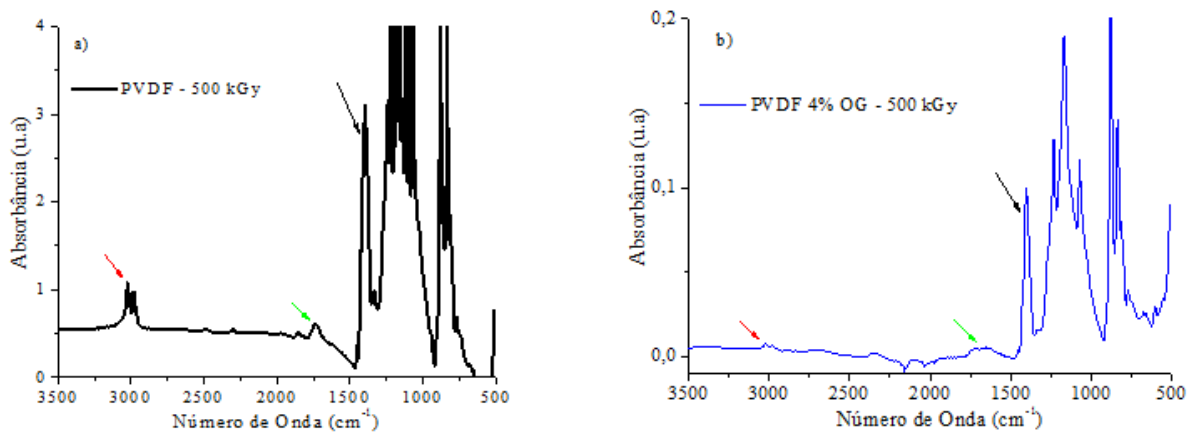


Figura 57 – Espectro FTIR após irradiação gama com energia de 500 kGy a) do homopolímero PVDF obtido em ambiente atmosférico e b) do nanocompósito PVDF4%OG obtido em ambiente de vácuo.

A partir da intensidade das bandas destacadas, foi obtido a razão entre as mesma, ou seja 1404/ 2980; 1404/3020 e 1404/1730 nas amostras de PVDF e PVDF/ 4%OG apresentada na Tabela 13

Tabela 13 – Razão entre as intensidades das bandas do espectro FTIR na região entre 3020, 2980 e 1730 cm^{-1} , nas amostras do PVDF, e do PVDF/4%OG para dose de radiação gama de 500 kGy

PVDF e PVDF/4%OG irradiado com 500 kGy			
	1404/2980	1404/3020	1404/1730
FTIR em ambiente de vácuo PVDF/ 4%OG	140,97	123,59	20,80
FTIR em ambiente atmosférico PVDF	7,1519	6,08	2,25

Apesar da diminuição na intensidade da banda em 1404 cm^{-1} no espectro da amostra PVDF/4%OG em ambiente de vácuo, a razão entre 1404/2980; 1404/3020 e 1404/ 1730 teve um aumento percentual em relação a razão das amostras do homopolímero PVDF irradiadas em ambiente atmosférico de 94,93; 95,08 e 89,18 respectivamente, o que sugere, fortemente a redução no aumento da intensidade das bandas analisadas, fato, esse que sustenta as evidências da ação inibidora do OG na formação de ligações C=C e aos efeitos do processo de radio-oxidação na cadeia polimérica do PVDF.

.
..

4.3 Análise a partir da investigação de nanocompósitos com matriz de PVDF reforçados com óxido de bário e óxido de grafeno reduzido para aplicação em atenuação de raios X de baixa energia

A resposta de atenuação tanto do PVDF/rOG quanto do PVDF/OG da investigação descrita na seção 3.4.3, está representada na Figura 58.

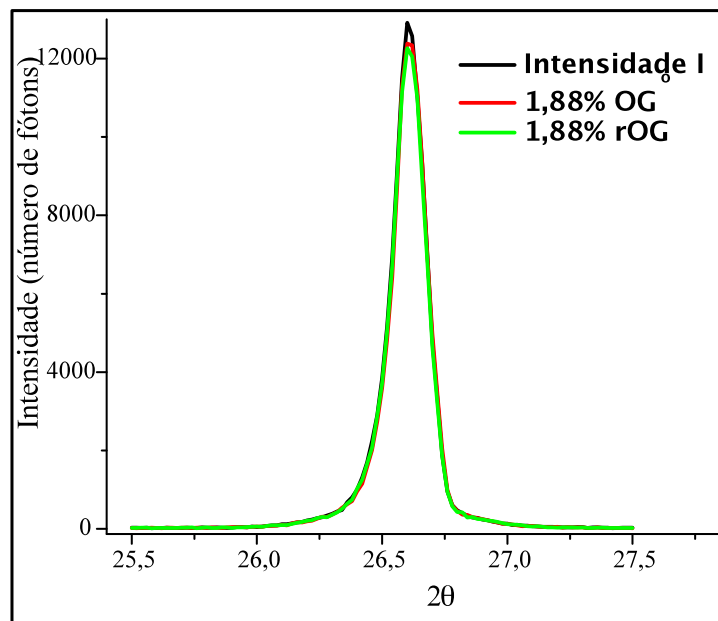


Figura 58 – Atenuação dos nanocompósitos PVDF/rOG e PVDF/OG.

Nos resultados da primeira etapa de síntese, o nanocompósito PVDF/rOG apresentou resposta de atenuação levemente maior em relação ao PVDF/OG. A partir da equação de Beer - Lambert (Seção 2.4), o nanocompósito PVDF/rOG apresentou maior valor do coeficiente de atenuação linear (μ) em relação à amostra de PVDF/OG para a mesma concentração de material gráfitico na matriz de PVDF. Assim, para os demais estudos que se seguem, foi utilizado apenas o rOG como material preenchedor do nanocompósitos variadas concentrações. A Tabela 14 indica os valores do coeficiente de μ (em cm^{-1}) encontrados para rOG e OG.

Tabela 14 – Valores do coeficiente de μ encontrados para PVDF-1.88%rOG e PVDF-1.88%OG.

	Concentração em relação à massa de 50mg de PVDF	% atenuação	Espessura ΔX (μm)	Coefficiente de Atenuação Linear (μ)
rOG	1,88	5	25	28,33
OG		4		22,95

Quanto aos resultados da segunda e terceira etapa de síntese, a resposta de atenuação do PVDF/x% rOG ($x = 1,88; 4; 6; 8$)% para fótons de raios X com energia de 8,1 keV, é apresentada na Figura 59.

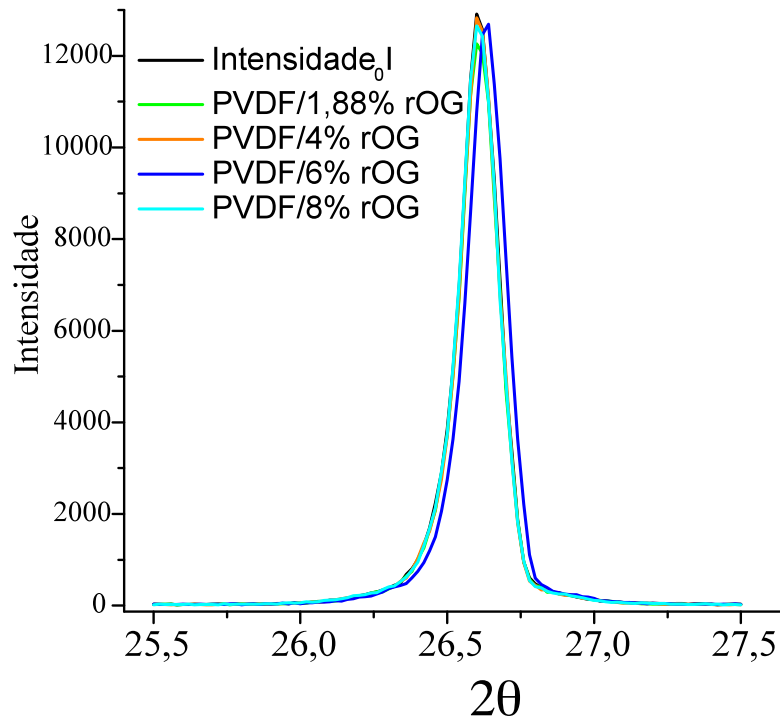


Figura 59 – Resposta de atenuação de fótons de raios X com energia de 8,1 KeV em PVDF-x%rGO ($x = 1.88; 3.0; 6.0; 8.0$)%.

O pico Intensidade “ I_0 ” foi obtido sem qualquer atenuação. A altura do pico revela pouca diferença entre I_0 e I (feixe transmitido), para as demais amostras. O compósito PVDF-1.88%rOG apresentou uma discreta melhoria na resposta atenuadora em relação às demais concentrações para energia de 8,1 keV. Este resultado está alinhado com os resultados de Viegas, et. al. (2017) (VIEGAS et al., 2017), no qual, para os compósitos reforçados com 1,88% de materiais gráfiticos, o compósito PVDF-1.88%OG apresentou melhor eficiência atenuadora de raios X.

Com as amostras dispostas em camadas, na mesma faixa de energia (8,1 keV), a in-

tensidade dos picos de atenuação observados estão representados na Figura 60. O feixe de raios X foi direcionado em ambos sentidos das amostras, a dizer: a) camada PVDF/x% rOG – P(VDF-TrFE)/8%BaO e b) P(VDF-TrFE)/8%BaO – PVDF/x% rOG.

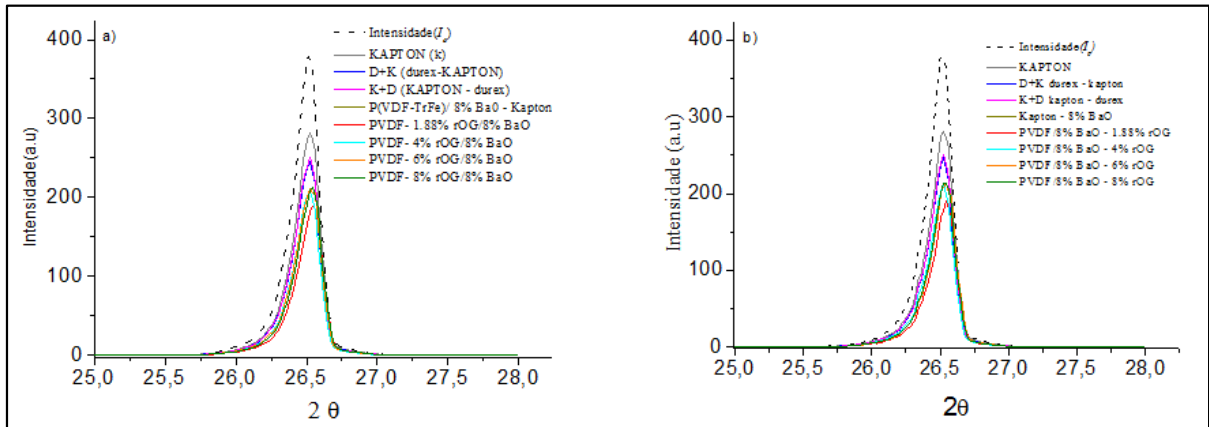


Figura 60 – Espectros de raios X obtidos para cada componente da amostra em multicamadas e para nanocompósitos de PVDF/rOG. O feixe de raios X é direcionado para a) a camada x% rOG-BaO e b) a camada BaO-x% rOG.

A intensidade dos picos dos espectros de raios X representados pela Figura 60 apresentou valores de atenuação próximos, para ambas a direção do feixe da radiação incidente. Isto indica que o fato do PVDF/rOG estar antes ou depois do P(VDF-TrFE)/BaO não interfere no valor do μ . Através da equação 2.7, foi possível obter a Tabela 15 com os respectivos percentuais de atenuação e o correspondente coeficiente de atenuação linear (μ) para cada amostra disposta em camadas, tanto para o feixe de raios X na direção PVDF/x%rOG-P(VDF-TrFE)/8%BaO ($AT_{(\%)rOG-BaO}$), quanto na direção P(VDF-TrFE)/8%BaO-x% rOG ($AT_{(\%)BaO-rOG}$).

Tabela 15 – Percentual de atenuação e respectivos coeficientes de atenuação linear (μ) a partir da Figura 60.

Amostras em camadas com X% rOG PVDF/8%BaO	$\mu_{rOG-BaO}$ (cm ⁻¹)	$\mu_{BaO-rOG}$ (cm ⁻¹)	$AT_{(\%)rOG-BaO}$	$AT_{(\%)BaO-rOG}$
Kapton	3,39	—	—	25,8
(PVDF-TrFE)/BaO	—	17,47	—	43,81
PVDF/1.88% rOG	21,40	21,47	50,06	50,25
PVDF/4.0% rOG	18,67	18,45	45,59	44,99
PVDF/6.0% rOG	17,97	18,02	44.34	44,35
PVDF/8.0% rOG	17,55	17,74	43.57	43,82

As propriedades de atenuação de cada amostra disposta em camadas apresentou intensidades atenuadoras da radiação de raios X não proporcionais com a concentração de rOG nos

filmes, tendo em vista que a amostra P(VDF-TrFE)/8%BaO- reforçada com apenas 1,88%rOG apresentou o aumento percentual de 14,67 no potencial atenuador da radiação, em relação às amostras de P(VDF-TrFE)/8%rOG.

É possível que a dispersão das folhas de rOG na matriz de polimérica possa estar relacionada com os resultados obtidos, porém, há na literatura, características atenuadoras de fótons de raios X em matriz de PVDF preenchida com 0.5, 1.0 e 1.88% de rOG cuja melhor resposta de blindagem para energia de até 22,1 keV, foi obtida apenas com os nanocompósitos reforçados com 1.88% de rOG (VIEGAS et al., 2017). Atribuímos a eficiência atenuadora dos compósitos PVDF/1,88%rOG às propriedade de interação entre as folhas de óxido de grafeno com a estrutura cristalina das cadeias de PVDF.

O potencial atenuador de radiação das amostras neste trabalho, para fótons de raios X é reforçada nos dados apresentados pelo simulador da base de dados NIST. Estes resultados estão representados na Figura 61 para BaO, rOG e PVDF. Os os óxidos metálicos apresentam o mesmo coeficiente de atenuação na região do raios X entre 5,0 e 10,0 keV (painel a); na faixa de energia em torno de 8,9 keV, a matriz PVDF apresenta maior coeficiente de atenuação, o que potencializou as propriedades de atenuação do nanocompósito reforçado com rOG (painéis b e c).

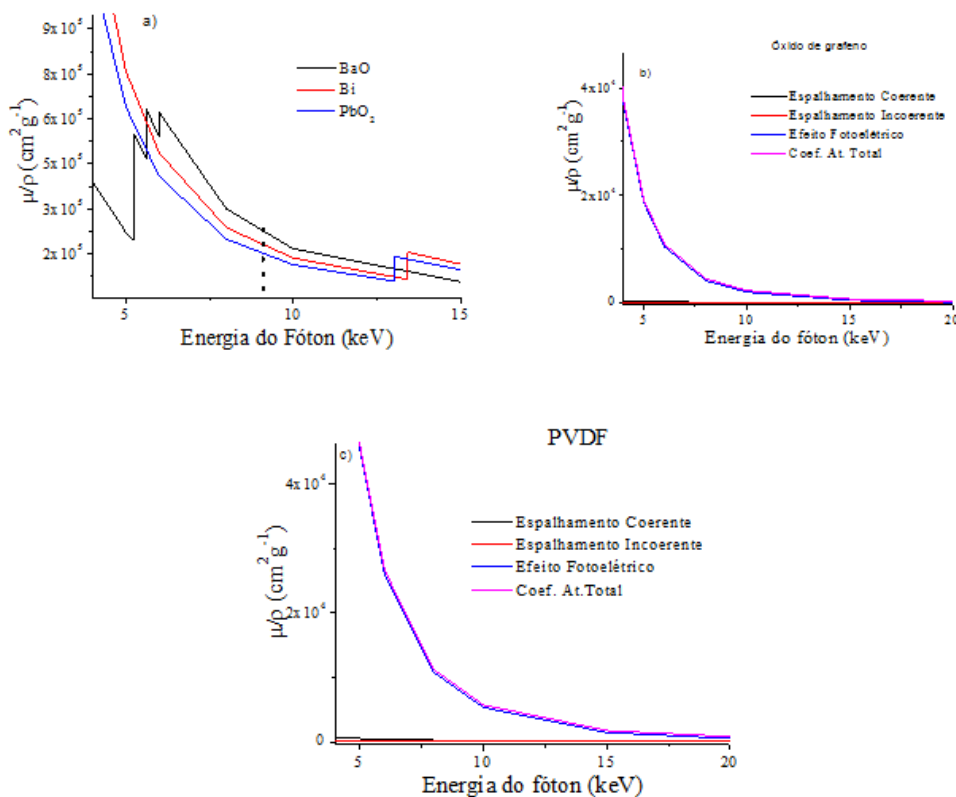


Figura 61 – Coeficiente de atenuação do a)BaO, b) OG e c) PVDF obtidos pelo simulador NIST.

As análises por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, apresentadas na Figura 62, forneceram informações tanto do aspecto da estrutura cristalina nas amostras (Figura 62a), quanto da proporcionalidade qualitativa de concentração do rOG depositado no filme PVDF/x% rOG (Figura 62b).

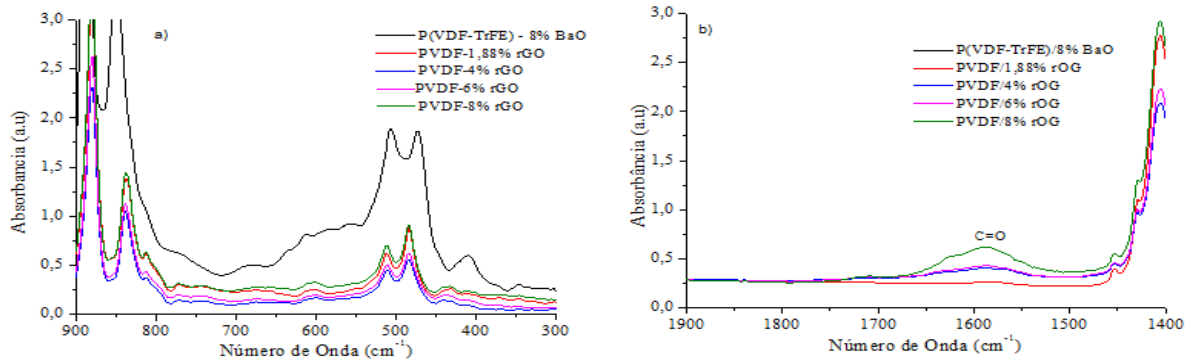


Figura 62 – FTIR dos compósitos preenchidos com x%rOG para as matrizes PVDF na região de a) 900-300 e b) 1900-1400 (cm^{-1}).

Quanto às fases cristalinas da matriz polimérica, os modos ativos do PVDF no infravermelho observados nas bandas 552 e 813 cm^{-1} são atribuídas à fase γ do homopolímero e correspondem, respectivamente à vibrações moleculares δ (CF_2) e “wagging” w (CH_2). As bandas de absorção que aparecem em 613 e 615 cm^{-1} são atribuídas à fase α e correspondem às vibrações δ (CF_2). A fase β -PVDF está fortemente referenciada através da intensidade das bandas de absorção na região de 507 e 472 cm^{-1} , essa, correspondente à vibrações moleculares δ (CF_2) e w (CH_2). Mais uma vez, observa-se a diminuição da intensidade das bandas de absorção, especialmente, na região entre 600 e 400 cm^{-1} , principalmente na amostra PVDF/1,88% rOG. A diminuição em ambas bandas pode estar relacionada ao enfraquecimento das ligações F-C-F, CH_2 , devido à perturbação da polaridade da cadeia de PVDF com a adição de OG (FARIA; MOREIRA, 2000); (BORMASHENKO et al., 2004); (BATISTA, 2012).

A análise percentual da concentração de rOG depositado no filme PVDF/x% rOG, foi evidenciado na Figura 62b, cujo aumento da intensidade da banda de absorção na região de 1587 cm^{-1} (atribuída à vibração de C=O e também à banda G do espectro Raman no rOG,(GAHLOT et al., 2015), (RAMESHA et al., 2011), foi 0,277; 0,420; 0,450 e 0,647 à medida em que se aumentava a concentração de rOG em 1,88; 4,0; 6,0 e 8% de rOG, respectivamente.

A Figura 63 apresenta o espectro UV-vis, no qual a banda de absorção na região de 230 nm é atribuída ao óxido de grafeno somente pode ser observada na amostra com 8% de rOG. A banda de absorção na região de 250 nm corresponde à soma das bandas de absorção em 223nm (atribuídas ao duplete C=C) e em 274 nm (reportada ao tripleto) do PVDF.

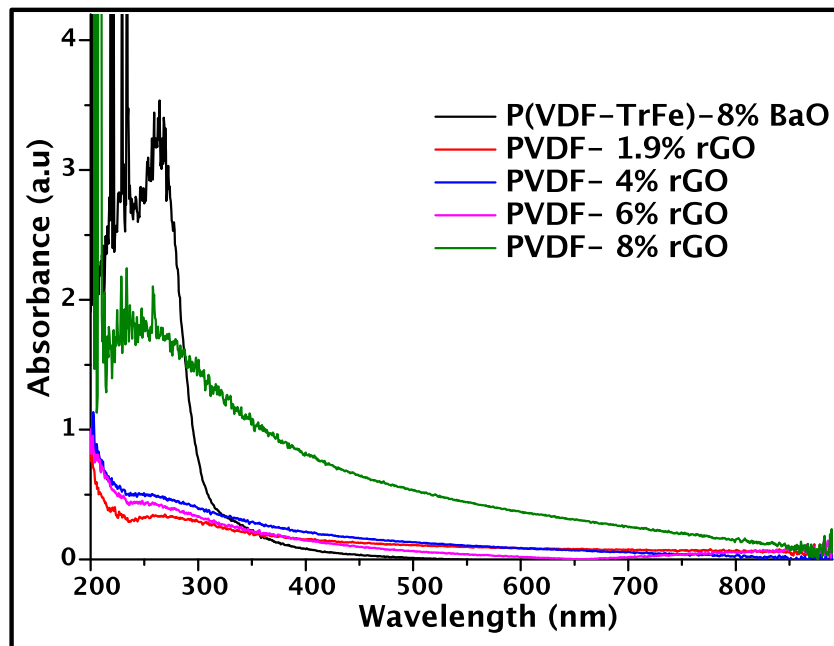


Figura 63 – Espectro de absorção do UV-Vis para nanocompósito com matriz polimérica de PVDF reforçada com x% rOG.

Porém, a amostra com 4% de rOG apresentou maior intensidade, em relação à amostra com 6% de rOG, na banda localizada em 250 nm, possivelmente, esta anomalia se deve ao processo de dispersão do material grafítico na matriz, uma vez que, como reportado nas análises por FTIR das mesmas amostras, foi possível observar a proporcionalidade entre as intensidades das bandas observadas na região em 1587 cm^{-1} (Fig 62b) e a concentração de rOG.

A técnica de MEV/EDS foi utilizada em duas vertentes: a) análise da dispersão do rOG e do BaO na matriz polimérica nos compósitos; b) estimativa do valor percentual de rOG realmente depositado na matriz de PVDF. Na Figura 64 são apresentadas as amostras PVDF puro, PVDFx%rOG e P(VDF-TrFE)8%BaO. Pode-se observar na Figura 64a agregados esféricos de cristalitos lamelares, ou seja, as esferulitas, cujas estruturas cristalinas são, conhecidamente, características do PVDF (GAHLOT et al., 2015) (GREGORIO; UENO, 1999). Na FIGURA 64b, mostra a tendência de deposição do BaO nos perímetros dos poros da matriz polimérica, na qual é observado redução na concentração de esferulitas em relação à FIGURA 64a, redução essa, já esperada uma vez que o monômero CHF-CF₂, presente na morfologia do P(VDF-TrFE), apresenta uma estrutura lamelar axial sem a formação de esferulitas, (NALWA, 1995) (NALWA, 1995).

Na respectivas FIGURAS 64c, 64d, 64f; e nas FIGURAS 64a, FIGURA 64f, constata-se a gradual redução das esferulitas em função da concentração de rOG, ou seja, a concentração de rOG na síntese de nanocompósitos com matriz de PVDF interfere no sistema de cristalização da estrutura polimérica.

VIEGAS, (2017) atribuiu esse fenômeno ao fato de que o OG possui caráter inibidor na formação de esferulitas, semelhante, quimicamente ao monômero CHF-CF₂,(VIEGAS et al., 2017).

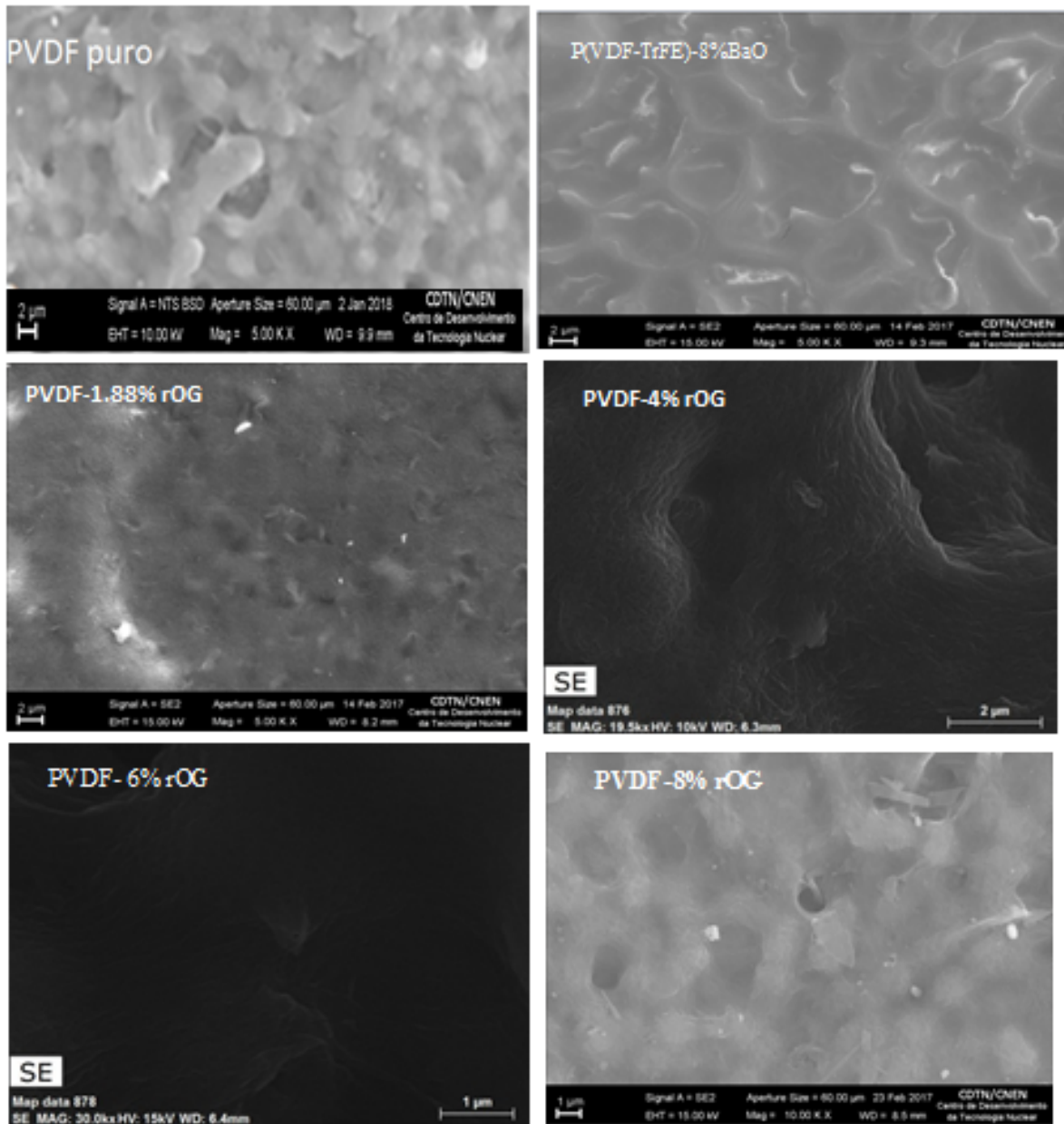


Figura 64 – Micrografias dos nanocompósitos PVDF/x%OG e PVDF/8% BaO.

Ainda sobre a morfologia estrutural do PVDF, a formação de poros na superfície (FIGURA 65a), contrasta com a formação de esferulitas devido a deposição dos filmes pelo processo de casting do DMAC, uma vez que, a formação de poros e esferulitas no PVDF, está relacionada com o tempo de permanência do solvente na amostra. Em altas temperaturas, o solvente é rapidamente evaporado, favorecendo, assim, elevada taxa de cristalização da estrutura do

polímero.

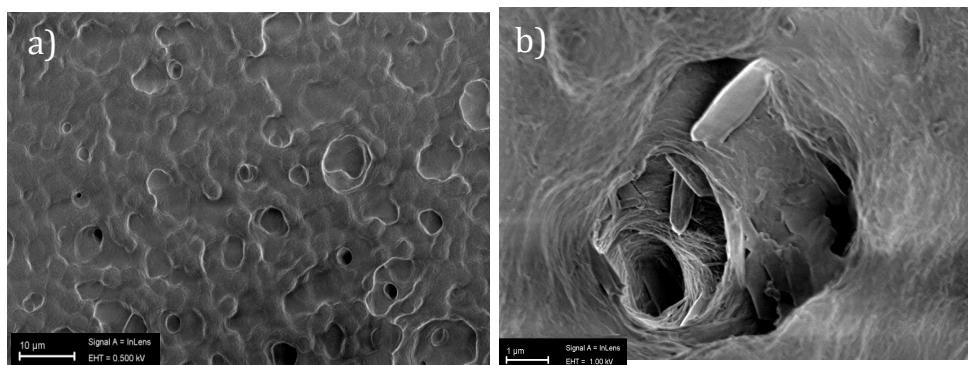


Figura 65 – a) Formação de poros no PVDF e b) deposição das nanofolhas de OG

Em temperaturas mais baixas, o solvente é evaporado mais lentamente, o que diminui a taxa de cristalização e, conseqüentemente, favorece maior formação na quantidade poros. Sob essas condições, a distribuição das nanofolhas de OG na matriz PVDF pode apresentar-se como mostrado na FIGURA 65b, onde é possível observar sua deposição, não apenas na parte cristalina da matriz, ou seja, sobre as esferulitas como mostrado na FIGURA 66, mas também sua deposição pode ocorrer no interior dos poros (parte amorfa da estrutura) em diferentes profundidades, como se fossem em camadas.

A estimativa do valor percentual de rOG depositado na matriz de PVDF, foi analisado a partir do nanocompósito de PVDF/rOG da Micrografia MEV-EDS preenchido com 4,0% de rOG, representado na Figura 66. Os átomos de oxigênio foram representados na cor verde, enquanto os átomos de flúor aparecem na cor azul. As estruturas verdes menores entre as esferulitas são identificadas como estruturas rOG. É possível perceber, ainda na Figura 66, a tendência de deposição das nanofolhas de rOG na superfície das esferulitas do PVDF, ou seja, é uma interação com a parte cristalina do homopolímero, e não com a parte amorfa da estrutura do homopolímero.

Uma vez que o óxido de grafeno reduzido é produzido por esfoliação do óxido de grafite, suas nanofolhas são ligadas por ligações do tipo C=O e OH. Apresentamos na Tabela 16 a quantidade teórica de elementos de oxigênio e flúor, a fim de permitir uma estimativa da quantidade real de material rOG que é agregado ao nanocompósito, referente à soma de Flúor, Carbono e Oxigênio, para os nanocompósitos preenchidos com 1,88; 4,0; 6,0 e 8,0% fornecida pela MEV/EDS.

Para fins de comparação, a quantidade inicial de rOG (em mg), as intensidades dos picos de absorção C = O a 1587 cm^{-1} , obtidos a partir dos dados de FTIR da Figura 62b, e as intensidades de absorção por UV-Vis (Figura 63) está incluído na mesma tabela.

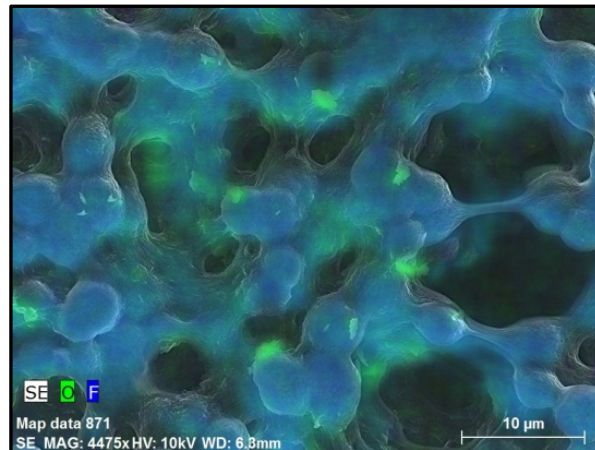


Figura 66 – Micrografias do nanocompósito PVDF/4% rOG, mostrando átomos de flúor (azul) e oxigênio (verde).

Tabela 16 – Quantidade teórica de elementos de oxigênio e flúor, agregado ao nanocompósito PVDF/rOG.

Quantidade de rOG em relação à massa de PVDF(%)	1,88%	4%	6%	8%
Quantidade inicial de rOG (mg)	0,95	2	3	4
Átomos de oxigênio em PVDF/rOG (%)	3,58	6,38	7,38	–
Intensidade da banda em 1587 cm^{-1} (C=O) no PVDF no FTIR	0,277	0,420	0,450	0,647
Pico de absorção do rOG no UV-vis em 230 nm	0,40	0,50	0,45	1,90

A quantidade inicial de homopolímero de PVDF, para todos os compósitos, foi de 50 mg. A quantidade de átomos de oxigênio presentes na área da micrografia da Figura 66, foi de 3,58% para nanocompósitos com 1,88% de rGO, cujo aumento para 6,38% foi observada para a amostra com 4,0% de rGO. Um comportamento semelhante é observado para os dados equivalentes de FTIR, que aumentam de 0,277 para 0,420, e UV-Vis, que aumenta de 0,40 para 0,50, respectivamente. Isso significa que há um aumento de 1,78 vezes para a quantidade percentual de oxigênio, um aumento de 1,51 vezes para as intensidades de absorção do pico relacionadas às ligações C=O, e um aumento de 1.25 vezes para o pico associado a rOG no espectro UV-Vis.

Para as mesmas análises realizadas nas amostras de 4% para 6% rOG essas razões do oxigênio são consideravelmente inferiores, isto é, 1.15 no MEV/EDS e 1.07 na análise por FTIR, fato esse, que indica uma menor quantidade de rOG agregada à amostra preenchida com 6.0% de rOG. Curiosamente, os dados de UV-Vis da Figura 63 revelam um comportamento semelhante, uma vez que o valor da intensidade da banda em 230 nm para as amostras com 4 e 6,0% de rOG foi de 0,50 e 0,45, respectivamente.

Na variação de rOG nos nanocompósitos de 6% para 8,0% de rOG, as técnicas de análise, apontam para um aumento significativo: de 0,450 a 0,647 por FTIR na região de 1857 cm^{-1} e, um aumento de 0,45 para 1,90 pela técnica do UV-Vis em 230 nm. Os resultados mostram que durante o processo de síntese dos nanocompósitos pode ocorrer perda de material, possivelmente, durante o processo de deposição dos materiais gráfiticos sob temperatura de $\sim 65\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4 Análise das propriedades de blindagem de raios X dos nanocompósitos de PVDF/BaSO₄ reforçados com óxido de grafeno

Antes da apresentação dos estudos descritos na seção 3.4.4, faz-se necessário deixar claro a distinção entre as unidades kV (quilovolts) e keV (quilo elétron-Volt). A unidade kV refere-se a unidade na qual tubos de raios X são operados e está associada à energia que o elétron recebe devido à diferença de potencial entre pólos elétricos, resultando, assim na aceleração eletrônica no circuito. Por outro lado, a unidade keV está associada à energia cinética aplicada aos elétrons, resultante da aceleração que o mesmo é submetido.

Tubo de raios X, operado a 30 kV, significa que os elétrons do cátodo são acelerados em direção ao ânodo produzindo, assim, raios X cujos espectros de energia vão de poucos keV até um máximo (em média) de 30 keV.

Os resultados de atenuação obtidos a partir dos experimentos descritos na seção 3.4.4, nos quais as amostras foram testadas com feixes de raios X gerados em fontes de tensão entre 20 e 100 kV, são apresentados na tabela 17 e na tabela 18. A partir dos resultados tabelados, o coeficiente de atenuação μ foi calculado para cada espessura medida (Δx) dos nanocompósitos testados, através da equação de Beer - Lambert (2.7).

Tabela 17 – Coeficiente de atenuação linear calculado a partir dos percentuais de atenuação dos feixes de raios X na Câmara de Ionização com tensão entre 20 e 40 kV nas amostras de PVDF, PVDF/BaSO₄ e PVDF/BaSO₄/OG.

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração adicional (mmAl)	Kerma (mGy)	Amostra PVDF (mGy)	Amostra PVDF/BaSO ₄ (mGy)	Amostra PVDF/BaSO ₄ /OG (mGy)	Kerma (mGy)
20	5	0	14,60	14,61	13,23	11,03	-
			14,62	14,58	13,27	11,03	14,66
			14,64	-	13,38	11,05	-
Média			14,63	14,60	13,29	11,04	14,63
μ (cm ⁻¹)			-	0,24	9,14	24,56	-

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração adicional (mmAl)	Kerma (mGy)	Amostra PVDF/BaSO ₄ (mGy)	Amostra PVDF/BaSO ₄ /OG (mGy)	Kerma (mGy)
30	10	0	32,08	29,17	24,39	-
			32,13	29,19	24,41	32,05
			32,06	29,20	24,50	-
Média			32,08	29,19	24,32	32,08
μ (cm ⁻¹)			-	18,88	52,39	-

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração adicional (mmAl)	Kerma (mGy)	Amostra PVDF/BaSO ₄ (mGy)	Amostra PVDF/BaSO ₄ /OG (mGy)	Kerma (mGy)
40	10	0	47,86	42,54	36,84	-
			47,54	42,64	36,85	47,57
			47,71	42,58	36,90	-
Média			47,67	42,59	36,86	47,67
μ (cm ⁻¹)			-	22,54	49,46	-

Na sequência, com os valores dos respectivos coeficiente de atenuação linear, as espessuras das amostras foram normalizadas (\bar{x}) para 70 μm de forma que, agora seria possível estabelecer um quadro comparativo de atenuação entre elas. Assim, na Tabela 20, foi registrado o percentual de atenuação (%AT) para mesmas faixas de energia, após o processo de normalização das espessuras das amostras ($\bar{x} = 70 \mu\text{m}$).

A compilação dos resultados registrados na Tabela 20 mostra que para faixa de energia em 14,63 keV (20KV), o reforço na matriz com 50% Mw de BaSO₄ em relação à massa do nanocompósito aumentou o valor do percentual de atenuação da respectiva amostra em aproximadamente 95,23% em relação ao homopolímero PVDF. Ainda nessa faixa de energia, a potencialização do referido nanocompósito com apenas 2% de OG, o valor de %AT foi 98,09% maior em relação ao homopolímero e 60,11% em relação ao nanocompósito reforçado com BaSO₄.

A atenuação da radiação nas amostras foi reduzindo em função do aumento da tensão aplicada ao tubo de raios X, ainda assim, a promissora capacidade de atenuação na amostra de nanocompósito (PVDF/50%BaSO₄) reforçada com apenas 2% de OG foi comprovada uma vez que, na faixa de energia de 101,15 keV (100 kV), a blindagem de raios X aumentou 59,7% em

Tabela 18 – Coeficiente de atenuação linear calculado a partir dos percentuais de atenuação dos feixes de raios X na Câmara de Ionização com tensão entre 60 e 100 kV nas amostras de PVDF, PVDF/BaSO₄ e PVDF/BaSO₄/OG.

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração adicional (mmAl)	Kerma (mGy)	PVDF/BaSO ₄ (mGy)	PVDF/BaSO ₄ /OG (mGy)	Kerma (mGy)
60	10	0	71,66	66,18	56,19	-
			71,72	66,13	56,20	71,83
			71,76	66,15	56,22	-
Média			71,74	66,15	56,20	71,74
μ (cm ⁻¹)			-	16,22	46,95	-

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração adicional (mmAl)	Kerma (mGy)	PVDF/BaSO ₄ (mGy)	PVDF/BaSO ₄ /OG (mGy)	Kerma (mGy)
80	10	0	88,85	82,12	70,19	-
			88,72	82,20	70,14	88,90
			88,71	82,17	70,23	-
Média			88,72	82,16	70,19	88,72
μ (cm ⁻¹)			-	15,36	45,05	-

Tensão (kV)	Corrente (mA)	Filtração adicional (mmAl)	Kerma (mGy)	PVDF/BaSO ₄ (mGy)	PVDF/BaSO ₄ /OG (mGy)	Kerma (mGy)
100	10	0	101,0	94,37	83,32	-
			101,1	94,37	83,40	101,40
			101,1	94,36	83,25	-
Média			101,15	94,37	83,32	101,15
μ (cm ⁻¹)			-	13,88	37,29	-

Tabela 19 – Percentuais de atenuação dos feixes de raios X após normalização das espessuras dos nanocompósitos para 70 μm

Tensão (kV)	%AT para $\bar{x} = 70\mu\text{m}$		
	PVDF	PVDF/BaSO ₄	PVDF/BaSO ₄ /OG
20	0,60	12,58	31,54
30		12,38	30,70
40		11,60	29,26
60		10,73	28,01
80		10,19	27,05
100		9,26	22,97

relação ao nanocompósito reforçado com BaSO₄ e 97,39% em relação ao homopolímero.

A propriedade atenuadora do grafeno e de seu óxido (OG), ainda é assunto em aberto no contexto científico. Uma das vertentes cuja propriedade atenuadora de radiação é discutida, se trata da anomalia observada por Yoon, et al., (2011), (YOON; SON; CHEONG, 2011) no coeficiente de expansão térmica (TEC) negativo relatado das folhas de grafeno.

4.4.1 Coeficiente de Expansão Térmica (TEC)

O TEC é uma propriedade termodinâmica que fornece uma medida da variação da densidade (número de átomos/volume) em resposta às alterações na temperatura, sob a condição de pressão constante.

Sabe-se que, a rigor, quanto maior o número de átomos/volume, maior será μ . Por exemplo, o μ de um cubo de gelo é maior em relação ao vapor de água, pois, para um mesmo volume, o vapor terá menor número de átomos em relação ao cubo de gelo. Sendo assim, há uma estreita relação entre o TEC e μ , uma vez que ambos dependem do número de átomos em um determinado volume do material.

Em geral, materiais sólidos aumentam de volume à medida que sua temperatura aumenta e contraem-se com a redução da mesma. À essa característica, em muitos casos de fácil observação, é atribuída um valor numérico positivo para o TEC (α), segundo a equação

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \quad (4.5)$$

Porém, Yoon, (2011) analisaram experimentalmente o TEC de uma folha simples de grafeno ao monitorar a diferença de tensão causada entre as amostras de grafeno e o substrato de sílica, cujo TEC é conhecido. Seu grupo de pesquisa estimou um valor negativo do TEC ($\alpha < 0$) para uma monocamada de grafeno em um intervalo de temperatura, entre 200 e 400 K cujo TEC seria de $-8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (em temperatura ambiente) a $-4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ em 400 K. Estes resultados mostram que, para esse intervalo de temperatura, a rede cristalina do grafeno se contrai quando a temperatura aumenta e conseqüentemente, μ da folha de grafeno aumenta, (YOON; SON; CHEONG, 2011).

A absorção de fótons de raios X na matéria promove a excitação eletrônica na estrutura cristalina e/ou amorfa do material cuja formação do par elétron-buraco ocorre em alta velocidade o que favorece o aquecimento das camadas estruturais do material. Assumindo que o TEC do grafeno é negativo em condições pré-estabelecidas, seu aquecimento em intervalos definidos de temperatura aumenta o valor de μ durante a absorção da radiação uma vez que seu volume cristalino sofre diminuição em relação às suas dimensões originais antes de absorver radiação.

Nesse contexto, o TEC negativo atribuído ao grafeno justifica o aumento no valor de μ ($\Delta\mu$) nas amostras de PVDF/BaSO₄ (VF/Ba/OG) reforçadas com apenas 2% de OG, analisadas na Tabela 17 e na Tabela 18, para mesma faixa de energia. O aumento percentual dos respectivos μ em função da energia de radiação incidente foi registrado na Tabela 20, na qual, o aumento percentual médio para os nanocompósitos contendo OG foi de 62,5 %, em relação às amostras contendo apenas o BaSO₄ como material preenchedor na matriz de PVDF.

Estes resultados corroboram e abrange os estudos de YOON; SON; CHEONG, (2011) para o óxido de grafeno, cuja rede cristalina possui propriedades químicas muito semelhantes

Tabela 20 – Aumento percentual dos respectivos μ em função da energia de radiação incidente nas amostras PVDF/BaSO₄/OG em relação às amostras PVDF/BaSO₄.

Tensão (kV)	$\Delta\mu$ VF/Ba/OG (%)
30	63,96
40	54,43
60	65,45
80	65,90
100	62,78

ao grafeno, entre elas, a eficiência em atenuação de radiação de raios X, a qual foi testada em diversos experimentos ao longo desse trabalho.

4.4.2 Técnicas de Caracterização das Amostras

A Figura 67 representa as bandas de absorção por espectroscopia FTIR dos nanocompósitos PVDF, PVDF/BaSO₄ e PVDF/BaSO₄-OG na região entre 400 e 2000 cm⁻¹.

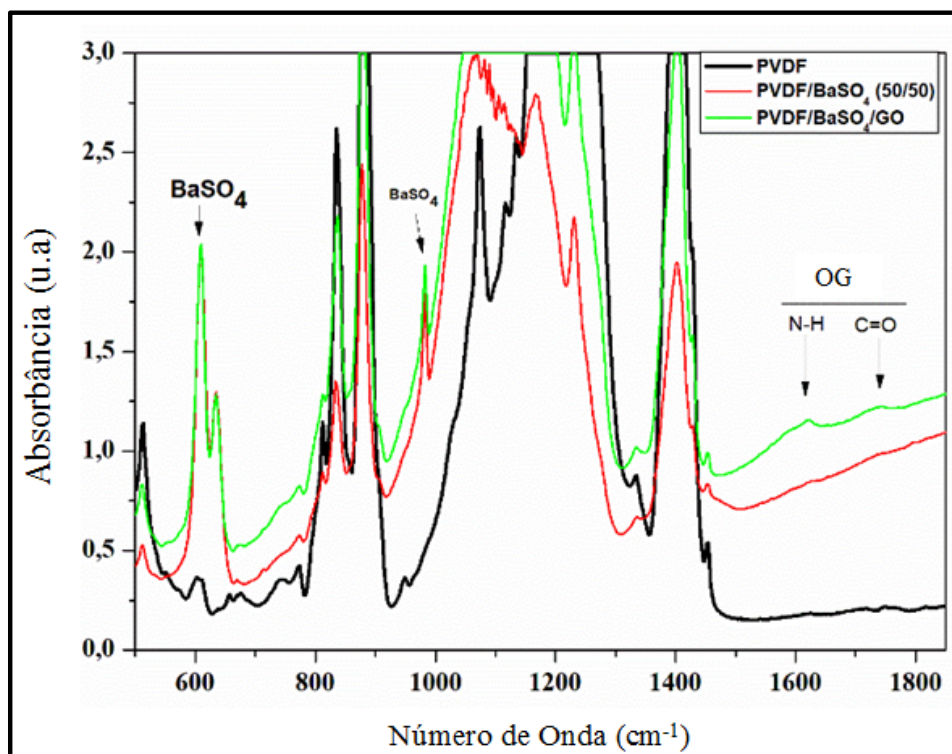


Figura 67 – Bandas de absorção FTIR dos nanocompósitos PVDF, PVDF/BaSO₄ e PVDF/BaSO₄-OG na região entre 400 e 2000 cm⁻¹.

As bandas de absorção observadas nas regiões 634 e 983 cm⁻¹ do espectro das amostras são atribuídas ao BaSO₄. Os picos de absorbância observados na região de 1625 e 1744 cm⁻¹

observados no espectro da amostra PVDF/BaSO₄-OG são atribuídas às vibrações moleculares de N-H e C=O das nanofolhas de OG. O decréscimo da saturação das bandas de absorção observadas no espectro PVDF/BaSO₄, na região entre 1000 e 1330 cm⁻¹ é devido a menor quantidade relativa de PVDF no respectivo nanocompósito. As bandas de absorção nas regiões de 656, 688, 723, 776 e 796 cm⁻¹ são atribuídas aos modos de vibração das moléculas de CF₂. A baixa intensidade dos picos nessas respectivas regiões indicam poucas evidências da fase γ na rede cristalina dos compósitos, em contrapartida, as bandas de absorção na região do espectro de 1430, 1400, 1180, 880, 840, 508,490, 470, 445 cm⁻¹ indicam a predominância da fase β -ferroelétrica da estrutura cristalina nas amostras de nanocompósitos analisados,(KALBUS; LIEU; KALBUS, 2006).

As Análises por MEV nas amostras de PVDF puro, de PVDF/BaSO₄ e PVDF/BaSO₄/OG estão representadas na Figura 68. As esferulitas com diâmetro de 3,0 μ m, observadas tanto no cristalito de PVDF puro, quanto no nanocompósito PVDF/BaSO₄, indicam um certo grau de porosidade na superfície das amostras analisadas.

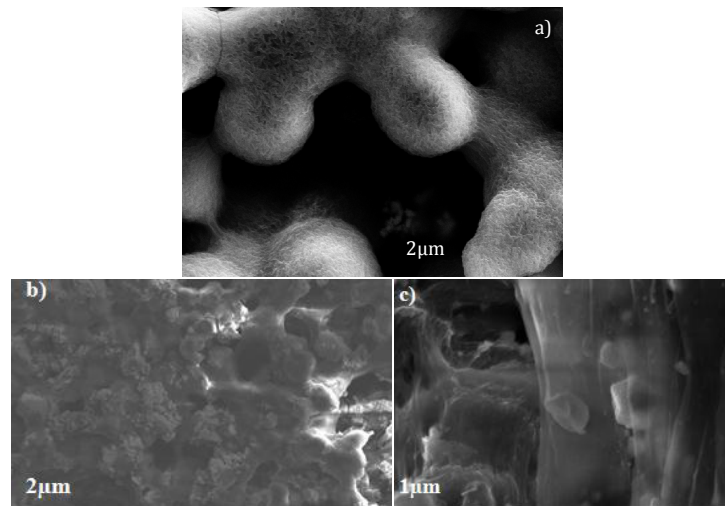


Figura 68 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do (a) homopolímero de PVDF, (b) PVDF/BaSO₄ e c) PVD/BaSO₄/OG

Observa-se na Figura 68b nanopartículas de BaSO_4 homogeneamente acomodadas sobre a matriz polimérica distribuídas no interior dos poros da superfície. As imagens na Figura 68c, revela a presença de nano-plaquetas de sobre a superfície do nanocompósito.

Os termogramas dos nanocompósitos PVDF/ BaSO_4 e PVDF/ BaSO_4 /OG e do polímero PVDF estão representados na Figura 69. Os processos térmicos obtidos no termograma estão resumida na Tabela 21.

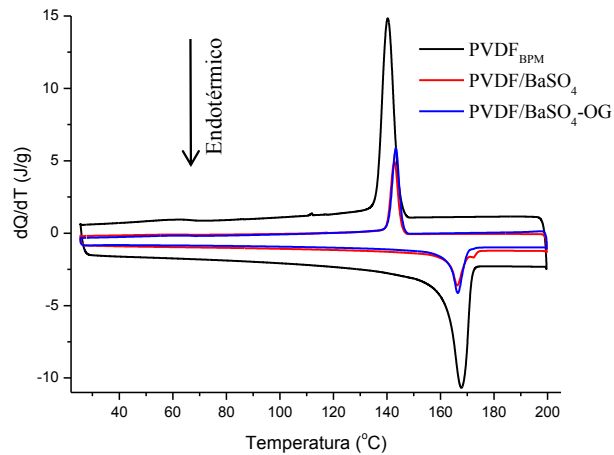


Figura 69 – Termograma comparativo entre as amostras: PVDF, PVDF/ BaSO_4 e PVDF/ BaSO_4 -OG.

Tabela 21 – Temperatura de cristalização (T_M) e calor latente de fusão (L_M) registrados a partir do termograma do PVDF e dos nanocompósitos PVDF/ BaSO_4 e PVDF/ BaSO_4 /OG.

	T_M ($^{\circ}\text{C}$)	L_M ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$)
PVDF puro	167,8	44,01
PVDF/ BaSO_4	166,2	16,27
PVDF/ BaSO_4 -OG	166,5	18,84

Durante o processo de aquecimento, observa-se a temperatura de fusão do cristalito (T_M) e seu respectivo calor latente de fusão (L_M). Como mostrado na Tabela 21, não foi observado variação significativa na temperatura de fusão das amostras. Isso indica que o calor latente de fusão apresenta um decréscimo substancial ao reforçar a matriz de PVDF com BaSO₄, o que representa uma redução no volume cristalino dos nanocompósitos em relação ao PVDF puro. Com a adição de 2 wt% de OG, observa-se, novamente, um aumento na cristalinidade do nanocompósito de aproximadamente 15,8% em relação ao PVDF/BaSO₄.

5 Conclusões

Análise térmica por DSC demonstrou maior grau de cristalinidade e maior volume cristalino do PVDF_{BPM} em relação PVDF_{APM}.

O valor do coeficiente de atenuação mássico, para fótons com energia de 6,9 keV, foi quatro vezes maior em nanocompósitos preenchidos com apenas 1,88% de OG, em relação aos nanocompósitos preenchidos com a mesma concentração dos demais materiais grafíticos: de grafite pirolítico, nanotubo de carbono de parede múltiplas e fuligem. Matriz do homopolímero de PVDF preenchidos com OG apresentou menor redução no valor do calor latente de fusão (L_M) em relação ao PVDF puro.

O conjunto de PVDF/x%rOG (x = 1,88; 4; 6 e 8)% e P(VDF-TrFE)/BaO, com espessura média de 25 μ m e 64 μ m, respectivamente, sobrepostas entre si, estruturada com folhas de Kapton, cuja atenuação foi constante, originou um conjunto em camadas, com espessura média de 320 μ m; dentre os quais, foi demonstrado que filmes sobrepostos de PVDF/1,88%rOG e P(VDF-TrFE)/BaO pode atenuar até 50% dos feixes de raios X com energia de 8,1keV, o que representa um percentual de 14,67 maior em relação ao conjunto de mesma espessura com PVDF/8%rOG, para mesma energia dos feixes de raios X.

Foi demonstrado que nanocompósitos de PVDF/BaSO₄ é capaz de atenuar 9,14% de feixes de raios X com energia de aproximadamente 6,7 keV. A adição de apenas 4% de OG, aumentou a eficiência de atenuação nessa faixa de energia para 24.56%.

Referências

- ABDALLA, S.; OBAID, A.; AL-MARZOUKI, F. Preparation and characterization of poly(vinylidene fluoride): A high dielectric performance nano-composite for electrical storage. *Results in Physics*, Elsevier BV, v. 6, p. 617–626, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 26.
- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier BV, v. 28, n. 1-2, p. 1–63, jun 2000. Citado na página 20.
- AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, M. E. Membrane purification in radioactive waste management: a short review. *Journal of Environmental Radioactivity*, Elsevier BV, v. 105, p. 76–84, feb 2012. Citado na página 19.
- ANSARI, S.; GIANNELIS, E. P. Functionalized graphene sheet-poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley, v. 47, n. 9, p. 888–897, may 2009. Citado na página 20.
- ASTM. *Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials*. [S.l.], 2017. Citado na página 19.
- BALANDIN, A. A. et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 8, n. 3, p. 902–907, mar 2008. Citado na página 29.
- BALOG, R. et al. Bandgap opening in graphene induced by patterned hydrogen adsorption. *Nature Materials*, Springer Nature, v. 9, n. 4, p. 315–319, mar 2010. Citado na página 29.
- Basset, D. C. *Developments in Crystalline Polymers*. [S.l.]: Applied Science Publishers, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 84.
- BATISTA, A. D. S. M. Estudo dos efeitos da radiação gama na estrutura do homopolímero pvdf e seus copolímeros fluorados para aplicação em dosimetria gama de altas doses e na produção de nanocompósitos com nanotubos de carbono e Óxido de grafeno. *Tese de doutorado do Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais*, 2012. Citado 6 vezes nas páginas 57, 62, 63, 66, 75 e 90.
- BATISTA, A. S.; FARIA, L. O. DSC studies on gamma irradiated poly(vinylidene fluoride) applied to high gamma dose dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier BV, v. 140, p. 116–121, nov 2017. Citado 2 vezes nas páginas 46 e 57.
- BATISTA, A. S.; FARIA, L. O. DSC studies on gamma irradiated poly(vinylidene fluoride) applied to high gamma dose dosimetry. *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier BV, v. 140, p. 116–121, nov 2017. Citado na página 75.
- BLAKE, P. et al. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 91, n. 6, p. 063124, aug 2007. Citado na página 28.
- BORMASHENKO, Y. et al. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation. *Polymer Testing*, Elsevier BV, v. 23, n. 7, p. 791–796, oct 2004. Citado na página 90.

- BOTTINO, A. et al. Polymeric and ceramic membranes in three-phase catalytic membrane reactors for the hydrogenation of methylenecyclohexane. *Desalination*, Elsevier BV, v. 144, n. 1-3, p. 411–416, sep 2002. Citado na página 60.
- BOULLIER, I.; ESNOUF, S.; MOËL, A. L. Radiooxidation of fluoropolymers: Identification of oxidation products. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley, v. 41, n. 13, p. 1509–1517, jun 2003. Citado 6 vezes nas páginas 38, 39, 57, 59, 60 e 83.
- BRODIE, B. C. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, The Royal Society, v. 149, n. 0, p. 249–259, jan 1859. Citado na página 30.
- CAI, X. et al. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 7, n. 25, p. 15382–15389, 2017. Citado na página 26.
- CHANG, C. et al. Direct-write piezoelectric polymeric nanogenerator with high energy conversion efficiency. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 10, n. 2, p. 726–731, feb 2010. Citado na página 26.
- CHARCOSSET, C. Preparation of emulsions and particles by membrane emulsification for the food processing industry. *Journal of Food Engineering*, Elsevier BV, v. 92, n. 3, p. 241–249, jun 2009. Citado na página 19.
- 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*, Elsevier BV, v. 81, p. 826–834, jan 2015. Citado na página 30.
- Chrissafis, K. et al. Thermal degradation mechanism of hpde nanocomposites containing fumed silica nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 2009. Citado na página 29.
- CHUNG, C. et al. Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Accounts of Chemical Research*, American Chemical Society (ACS), v. 46, n. 10, p. 2211–2224, mar 2013. Citado na página 30.
- Cruz, H. et al. Quantification of the microconstituents formed during solidification by the newton thermal analysis method. *Journal of Materials Processing Technology*, 2006. Citado na página 119.
- DAUDIN, B.; LEGRAND, J. F.; MACCHI, F. Microscopic and macroscopic effects of electron irradiation on ferroelectric poly(vinylidene fluoride-TrFe) copolymers. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 70, n. 8, p. 4037–4044, oct 1991. Citado na página 67.
- Dirac, P. *The development of quantum theory*. [S.l.]: New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1971. Citado na página 33.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 39, n. 1, p. 228–240, 2010. Citado na página 30.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. *Quantum physics: of atoms, molecules, solids, nuclei and particles*. [S.l.]: Rio de Janeiro: Campus, c1979, 1979. Citado na página 34.
- ELIMELECH, M.; PHILLIP, W. A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 333, n. 6043, p. 712–717, aug 2011. Citado na página 19.

FARIA, L.; MOREIRA, R. L. Infrared spectroscopic investigation of chain conformations and interactions in p(VDF-TrFE)/PMMA blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley, v. 38, n. 1, p. 34–40, jan 2000. Citado na página 90.

FARIA, L. O. *Propriedades estruturais e cinéticas das transições de fase de Blendas Poli(fluoreto de vinilideno trifluor-etileno)/Poli(metacrilato de metila)*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.

FONTAINHA, C. C. P. et al. P(VDF-TrFE)/ZrO₂ polymer-composites for x-ray shielding. *Materials Research*, FapUNIFESP (SciELO), v. 19, n. 2, p. 426–433, feb 2016. Citado na página 22.

FUJIKAWA, T. New developments in theory of x-ray photoemission from solids. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier BV, v. 173, n. 2-3, p. 51–78, jul 2009. Citado na página 21.

FUJIKAWA, T.; ARAI, H. Theory of phonon effects on photoemission spectra. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Elsevier BV, v. 174, n. 1-3, p. 85–92, aug 2009. Citado na página 21.

FUJIMORI, T. et al. Enhanced x-ray shielding effects of carbon nanotubes. *Materials Express*, American Scientific Publishers, v. 1, n. 4, p. 273–278, dec 2011. Citado na página 21.

GAHLOT, S. et al. Synthesis and characterization of PVA/GO nanocomposite films. *Macromolecular Symposia*, Wiley, v. 357, n. 1, p. 173–177, nov 2015. Citado 3 vezes nas páginas 83, 90 e 91.

GAO, W. et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 1, n. 5, p. 403–408, jul 2009. Citado na página 30.

GEORGAKILAS, V. et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 9, p. 5464–5519, mar 2016. Citado na página 30.

GHOSH, S. et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 92, n. 15, p. 151911, apr 2008. Citado na página 28.

GIL, H. A.; FARIA, R. M.; KAWANO, Y. Structural modifications of vinylidene fluoride-trifluoroethylene (70-30) copolymer induced by x-ray irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier BV, v. 61, n. 2, p. 265–273, jan 1998. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 57.

GREGORIO, J. R.; CESTARI, M. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley, v. 32, n. 5, p. 859–870, apr 1994. Citado na página 26.

GREGORIO, J. R.; UENO, E. M. *Journal of Materials Science*, Springer Science and Business Media LLC, v. 34, n. 18, p. 4489–4500, 1999. Citado na página 91.

GREGORIO, R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley, v. 100, n. 4, p. 3272–3279, 2006. Citado na página 25.

HAGIWARA, M.; ELLINGHORST, G.; HUMMEL, D. O. Thermal decomposition of γ -ray irradiated poly(vinyl fluoride). *Die Makromolekulare Chemie*, Wiley, v. 178, n. 10, p. 2901–2912, oct 1977. Citado na página 39.

HIRANO, Y. et al. Lightning damage suppression in a carbon fiber-reinforced polymer with a polyaniline-based conductive thermoset matrix. *Composites Science and Technology*, Elsevier BV, v. 127, p. 1–7, apr 2016. Citado na página 21.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society (ACS), v. 80, n. 6, p. 1339–1339, mar 1958. Citado na página 30.

ITKIS, M. E. et al. Thermal conductivity measurements of semitransparent single-walled carbon nanotube films by a bolometric technique. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 7, n. 4, p. 900–904, apr 2007. Citado na página 29.

JALARVO, N. et al. Effects of configurational changes on molecular dynamics in polyvinylidene fluoride and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) ferroelectric polymers. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 107, n. 8, p. 082907, aug 2015. Citado na página 25.

JIA, N. et al. Enhanced electroactive and mechanical properties of poly(vinylidene fluoride) by controlling crystallization and interfacial interactions with low loading polydopamine coated BaTiO₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 453, p. 169–176, sep 2015. Citado na página 26.

JOUNG, D. et al. High yield fabrication of chemically reduced graphene oxide field effect transistors by dielectrophoresis. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 21, n. 16, p. 165202, mar 2010. Citado na página 30.

KABIR, E. et al. Pure β -phase formation in polyvinylidene fluoride (PVDF)-carbon nanotube composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 50, n. 16, p. 163002, mar 2017. Citado na página 25.

KALBUS, G. E.; LIEU, V. T.; KALBUS, L. H. Infrared examination of the transformation of barium sulfate into barium carbonate. an inorganic infrared qualitative and quantitative experiment. *Journal of Chemical Education*, American Chemical Society (ACS), v. 83, n. 6, p. 910, jun 2006. Citado na página 100.

KANG, G. dong; CAO, Y. ming. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes – a review. *Journal of Membrane Science*, Elsevier BV, v. 463, p. 145–165, aug 2014. Citado na página 19.

KATUNIN, A. et al. Synthesis and characterization of the electrically conductive polymeric composite for lightning strike protection of aircraft structures. *Composite Structures*, Elsevier BV, v. 159, p. 773–783, jan 2017. Citado na página 21.

KIM, B. S.; LEE, J. Y.; PORTER, R. S. The crystalline phase transformation of poly(vinylidene fluoride)/poly(vinyl fluoride) blend films. *Polymer Engineering & Science*, Wiley, v. 38, n. 9, p. 1359–1365, sep 1998. Citado na página 26.

KIM, H.-J. et al. Hdpe surface functionalization by low-energy ion-beam irradiation under a reactive o₂ environment and its effect on the hdpe/nylon 66 blend. *Macromolecules*, v. 34, n. 8, p. 2546–2558, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma0013760>>. Citado na página 21.

- KIM, Y.; PARK, S.; SEO, Y. Enhanced x-ray shielding ability of polymer–nonleaded metal composites by multilayer structuring. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society (ACS), v. 54, n. 22, p. 5968–5973, may 2015. Citado na página 21.
- Kochervinskii, V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it. *Russian Chemical Reviews*, v. 65, p. 865, 1996. Citado na página 24.
- KUILLA, T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, Elsevier BV, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, nov 2010. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- KUMAR, V. et al. Mechanical and electrical properties of PANI-based conductive thermosetting composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, SAGE Publications, v. 34, n. 16, p. 1298–1305, may 2015. Citado na página 21.
- LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 321, n. 5887, p. 385–388, jul 2008. Citado na página 28.
- LEE, J. W. et al. Non-aqueous approach to the preparation of reduced graphene oxide/ α -ni(OH)₂ hybrid composites and their high capacitance behavior. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 47, n. 22, p. 6305, 2011. Citado na página 30.
- LEWIS, M.; LEE, E. Chemical g-values of ion-irradiated polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier BV, v. 69, n. 2-3, p. 341–348, jun 1992. Citado na página 38.
- LI, P. et al. Electroresponsive property of novel poly(acrylate- acryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride)/clay nanocomposite hydrogels. *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications, v. 79-82, p. 2263–2266, aug 2009. Citado na página 20.
- LI, R. et al. Gamma ray shielding property, shielding mechanism and predicting model of continuous basalt fiber reinforced polymer matrix composite containing functional filler. *Materials & Design*, Elsevier BV, v. 124, p. 121–130, jun 2017. Citado na página 21.
- LI, Y.-C.; CHEN, G.-H. HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process. *Polymer Engineering & Science*, Wiley, v. 47, n. 6, p. 882–888, 2007. Citado na página 29.
- LI, Z. et al. Field and temperature dependence of intrinsic diamagnetism in graphene: Theory and experiment. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 91, n. 9, mar 2015. Citado na página 29.
- LI, Z. et al. PMMA/MWCNT nanocomposite for proton radiation shielding applications. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 27, n. 23, p. 234001, apr 2016. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- LI, Z. et al. PDMS/single-walled carbon nanotube composite for proton radiation shielding in space applications. *Materials Letters*, Elsevier BV, v. 108, p. 79–83, oct 2013. Citado na página 21.
- LIANG, J. et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, Elsevier BV, v. 47, n. 3, p. 922–925, mar 2009. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 30.

- LIANG, M.; LUO, B.; ZHI, L. Application of graphene and graphene-based materials in clean energy-related devices. *International Journal of Energy Research*, Wiley, v. 33, n. 13, p. 1161–1170, oct 2009. Citado na página 30.
- LIZ, O.; MEDEIROS, A.; FARIA, L. FTIR and DSC studies on gamma irradiated p(VdF-HFP) fluoropolymers applied to dosimetry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier BV, v. 269, n. 23, p. 2819–2823, dec 2011. Citado 4 vezes nas páginas 46, 57, 60 e 62.
- LOH, K. P. et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chemistry*, Springer Science and Business Media LLC, v. 2, n. 12, p. 1015–1024, nov 2010. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- LOVINGER, A. J. Ferroelectric polymers. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 220, n. 4602, p. 1115–1121, jun 1983. Citado na página 75.
- LU, G.; OCOLA, L.; CHEN, J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology*, v. 20, p. 445502, 11 2009. Citado na página 30.
- MA, W. et al. Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions. *Applied Surface Science*, Elsevier BV, v. 253, n. 20, p. 8377–8388, aug 2007. Citado na página 24.
- MAHANTI, S. D.; MURRAY, P.; KEMENY, G. Rotational dynamics of molecular impurities in alkali halide crystals. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 32, n. 5, p. 3263–3271, sep 1985. Citado na página 27.
- MARCANO, D. C. et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 4, n. 8, p. 4806–4814, jul 2010. Citado na página 30.
- MCCLURE, J. W. Diamagnetism of graphite. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 104, n. 3, p. 666–671, nov 1956. Citado na página 27.
- MEDEIROS, A.; FARIA, L. High gamma dose response of poly(vinylidene fluoride) copolymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Elsevier BV, v. 587, n. 2-3, p. 315–318, mar 2008. Citado 3 vezes nas páginas 46, 57 e 67.
- MILLER, D. L. et al. Radiation doses in interventional radiology procedures: The RAD-IR study part i: Overall measures of dose. *Journal of Vascular and Interventional Radiology*, Elsevier BV, v. 14, n. 6, p. 711–727, jun 2003. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.
- MIRFAKHRAI, T.; MADDEN, J. D.; BAUGHMAN, R. H. Polymer artificial muscles. *Materials Today*, Elsevier BV, v. 10, n. 4, p. 30–38, apr 2007. Citado na página 26.
- MIRONI-HARPAZ, I.; NARKIS, M. Thermoelectric behavior (PTC) of carbon black-containing TPX/UHMWPE and TPX/XL-UHMWPE blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Wiley, v. 39, n. 12, p. 1415–1428, 2001. Citado na página 20.
- MITTAL, K. L. *Polyimides: synthesis, characterization, and applications*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. Citado na página 49.

- MIYAZAKI, T. et al. Preparation of isothermally crystallized *gamma*-form poly(vinylidene fluoride) films by adding a kbr powder as a nucleating agent. *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 41, n. 7, p. 2749–2753, apr 2008. Citado na página 26.
- MONETTA, T.; ACQUESTA, A.; BELLUCCI, F. Graphene/epoxy coating as multifunctional material for aircraft structures. *Aerospace*, MDPI AG, v. 2, n. 3, p. 423–434, jun 2015. Citado na página 21.
- NAIR, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 320, n. 5881, p. 1308–1308, jun 2008. Citado na página 29.
- NALWA, H. S. *Ferroelectric Polymers*. [S.l.: s.n.], 1995. Citado na página 91.
- NAMBIAR, S.; OSEI, E. K.; YEOW, J. T. W. Polymer nanocomposite-based shielding against diagnostic x-rays. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 6, p. 4939–4946, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.37980>>. Citado na página 22.
- NASEF, M. M.; SAIDI, H.; DAHLAN, K. Z. M. Investigation of electron irradiation induced-changes in poly(vinylidene fluoride) films. *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier BV, v. 75, n. 1, p. 85–92, jan 2002. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 75.
- NOVOSELOV, K. S. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, American Association for the Advancement of Science (AAAS), v. 306, n. 5696, p. 666–669, oct 2004. Citado na página 28.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, Springer Nature, v. 438, n. 7065, p. 197–200, nov 2005. Citado na página 28.
- OLIVEIRA, A. G. de et al. Electrochemical synthesis of tio₂/graphene oxide composite films for photocatalytic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier (BV), v. 654, p. 514–522, jan 2016. Citado na página 30.
- PENDERGAST, M. M.; HOEK, E. M. A review of water treatment membrane nanotechnologies. *Energy & Environmental Science*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 4, n. 6, p. 1946, 2011. Citado na página 19.
- PENDOLINO, F.; ARMATA, N. Synthesis, characterization and models of graphene oxide. In: *Graphene Oxide in Environmental Remediation Process*. [S.l.]: Springer International Publishing, 2017. p. 5–21. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- PEREIRA, E. L. M. et al. Effects of the addition of MWCNT and ZrO₂ nanoparticles on the dosimetric properties of PVDF. *Applied Radiation and Isotopes*, Elsevier BV, v. 141, p. 275–281, nov 2018. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 75.
- RAMESHA, G. et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, Elsevier BV, v. 361, n. 1, p. 270–277, sep 2011. Citado na página 90.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, Elsevier BV, v. 28, n. 11, p. 1539–1641, nov 2003. Citado na página 20.

Rouessac, F.; Rouessac, A. *Chemical analysis*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2007. Citado na página 117.

RUBRICE, K. et al. Dielectric characteristics and microwave absorption of graphene composite materials. *Materials*, MDPI AG, v. 9, n. 10, p. 825, oct 2016. Citado na página 29.

SATAPATHY, S. et al. Crystallization of beta-phase poly (vinylidene fluoride) films using dimethyl sulfoxide (dms) solvent and at suitable annealing condition. *arXiv*, 09 2008. Citado na página 26.

SATAPATHY, S. et al. Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent. *Bulletin of Materials Science*, Springer Nature, v. 34, n. 4, p. 727–733, jul 2011. Citado na página 26.

SAWADA, K.; MURAKAMI, S.; NAGAOSA, N. Dynamical diffraction theory for wave packet propagation in deformed crystals. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), v. 96, n. 15, apr 2006. Citado na página 21.

SINGH, S. K. et al. Amine-modified graphene: Thrombo-protective safer alternative to graphene oxide for biomedical applications. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 6, n. 3, p. 2731–2740, mar 2012. Citado na página 30.

Skoog, D.; J., H. F.; R., C. S. *Princípios de análise instrumental*. [S.l.]: Cengage learning, 2009. Citado na página 118.

SLONCZEWSKI, J. C.; WEISS, P. R. Band structure of graphite. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 109, n. 2, p. 272–279, jan 1958. Citado na página 27.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, Elsevier BV, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, jul 2010. Citado na página 28.

SPITALSKY, Z. et al. Carbon nanotube–polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in Polymer Science*, Elsevier BV, v. 35, n. 3, p. 357–401, mar 2010. Citado na página 29.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, Wiley, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, may 1898. Citado na página 30.

SUDIBYA, H. G. et al. Electrical detection of metal ions using field-effect transistors based on micropatterned reduced graphene oxide films. *ACS Nano*, American Chemical Society (ACS), v. 5, n. 3, p. 1990–1994, feb 2011. Citado na página 30.

Tauhata, L. et al. *Radioproteção e dosimetria: Fundamentos*. [S.l.]: IRD/CNEN, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 31, 32 e 35.

Thermo Nicolet Corp. *FT-IR vs. Dispersive Infrared*. [S.l.], 2002. Citado na página 117.

TORRISI, L. et al. Radiation effects of keV-MeV ion irradiated PVDF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, Elsevier BV, v. 382, n. 1-2, p. 361–364, nov 1996. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 60.

VIEGAS, J. et al. Increased x-ray attenuation efficiency of graphene-based nanocomposite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, American Chemical Society (ACS), v. 56, n. 41, p. 11782–11790, oct 2017. Citado 8 vezes nas páginas 29, 77, 81, 83, 84, 87, 89 e 92.

VINOGRADOV, A.; HOLLOWAY, F. Dynamic mechanical testing of the creep and relaxation properties of polyvinylidene fluoride. *Polymer Testing*, Elsevier BV, v. 19, n. 2, p. 131–142, apr 2000. Citado na página 19.

WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review*, American Physical Society (APS), v. 71, n. 9, p. 622–634, may 1947. Citado na página 27.

WANG, H. et al. Preparation of gamma-pvdf with controlled orientation and insight into phase transformation. *Polymer*, Elsevier, v. 123, p. 282–289, 2017. Citado na página 26.

Watt, I. M. *The principles and practice of electron microscopy*. [S.l.]: Cambridge University Press, 1997. Citado na página 119.

WEINHOLD, S.; LITT, M. H.; LANDO, J. B. The crystal structure of the γ phase of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, American Chemical Society (ACS), v. 13, n. 5, p. 1178–1183, sep 1980. Citado na página 26.

WELTER, C.; FARIA, L. O.; MOREIRA, R. L. Relaxor ferroelectric behavior of γ -irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 67, n. 14, apr 2003. Citado na página 39.

YOKOZEKI, T. et al. Development and characterization of CFRP using a polyaniline-based conductive thermoset matrix. *Composites Science and Technology*, Elsevier BV, v. 117, p. 277–281, sep 2015. Citado na página 21.

YOON, D.; SON, Y.-W.; CHEONG, H. Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by raman spectroscopy. *Nano Letters*, American Chemical Society (ACS), v. 11, n. 8, p. 3227–3231, aug 2011. Citado 2 vezes nas páginas 97 e 98.

YU, A. et al. Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 111, n. 21, p. 7565–7569, may 2007. Citado na página 20.

YU, S. et al. Formation mechanism of β -phase in pvdf/cnt composite prepared by the sonication method. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 42, n. 22, p. 8870–8874, 2009. Citado na página 26.

ZAVISKA, F. et al. Nanofiltration membrane bioreactor for removing pharmaceutical compounds. *Journal of Membrane Science*, Elsevier BV, v. 429, p. 121–129, feb 2013. Citado na página 19.

ZHANG, Y. et al. Current status and development of membranes for CO₂/CH₄ separation: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Elsevier BV, v. 12, p. 84–107, jan 2013. Citado na página 19.

ZHANG, Y. et al. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, Springer Nature, v. 438, n. 7065, p. 201–204, nov 2005. Citado na página 28.

ZHONG, G. et al. Understanding polymorphism formation in electrospun fibers of immiscible poly(vinylidene fluoride) blends. *Polymer*, Elsevier BV, v. 52, n. 10, p. 2228–2237, may 2011. Citado na página 25.

ZHU, Y. et al. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, Wiley, v. 22, n. 35, p. 3906–3924, jun 2010. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.

ZHUDI, Z.; WENXUE, Y.; XINFANG, C. Study on increase in crystallinity in upgamma-irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiation Physics and Chemistry*, Elsevier BV, v. 65, n. 2, p. 173–176, sep 2002. Citado 2 vezes nas páginas [57](#) e [75](#).

Apêndices

APÊNDICE A – Técnicas Experimentais de Análise

A.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia na Região do Infravermelho (IR) baseia-se, como qualquer técnica espectroscópica (tal como o UV-vis), na interação da radiação incidente na região vibracional do espectro Infravermelho, cujo comprimento de onda (λ) varia entre 2,5 a 25 μm , com o campo elétrico oscilante da vibração molecular da amostra. A unidade comumente utilizada à radiação na região do espectro infravermelho é chamada de número de onda ($\bar{\nu}$) (a qual é diretamente proporcional a energia), expressa em cm^{-1} . Ou seja:

$$1 \text{ cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda(\text{cm})} \quad (\text{A.1})$$

Assim, em termos de número de onda, a região espectral do infravermelho se encontra entre 4000 e 400 cm^{-1} . A radiação nessa faixa de energia corresponde à variação na amplitude das frequências vibracionais de estiramento e dobramento das ligações covalentes. Vale ressaltar que apenas ligações que apresentam variação no momento de dipolo são capazes de absorver radiação no infravermelho. Essa transferência de energia ocorre apenas quando a variação no momento de dipolo da ligação for exatamente igual à frequência da radiação incidente, ocorrendo ressonância (de variação senoidal) entre o campo eletromagnético do feixe com o dipolo elétrico oscilante da ligação. Os espectros infravermelhos (padrões de absorção) são característicos à moléculas distintas. Isso ocorre porquê cada ligação covalente possui sua própria frequência natural de vibração devido às suas interações em diferentes ambientes (diferentes compostos). Assim, frequências idênticas absorvidas por compostos distintos produzem espectros característicos; uma espécie de impressão digital da substância.

Outra propriedade relevante dos espectros infravermelhos refere-se à capacidade de obtermos informações estruturais da molécula. Cada tipo de ligação ($N - H$, $C = O$, $C - O$, $C - X...$) corresponde a pequenas frações do espectro de absorção do infravermelho. A figura 70 ilustra esquematicamente o tipo de ligação em relação ao número de onda do infravermelho vibracional.

As vibrações normais moleculares (oriunda da variação no momento de dipolo da ligação covalente) ativas no infravermelho, que dão origem às absorções (Figura 71), são divididos em dois grandes grupos: modos de estiramento (stretching) do tipo estiramento simétrico ou

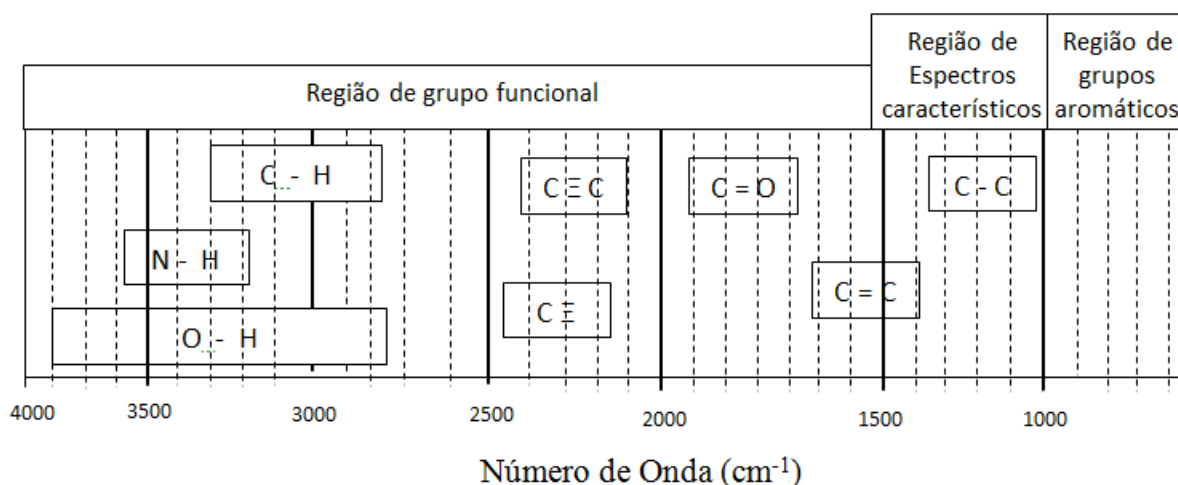


Figura 70 – Tipos de ligações características às faixas de energia do espectro FTIR correspondente. Adaptado de <http://courses.chem.indiana.edu/s343/documents/7IRspectroscopy.pdf>

assimétrico; ocorre em frequências maiores e deformação angular (dobramento) subclassificados em angular simétrica no plano (tesoura- scissoring), angular assimétrica no plano (balanço- rocking), angular simétrica fora do plano (torção - twisting), angular assimétrica fora do plano (abano - wagging); ocorre em frequências menores.

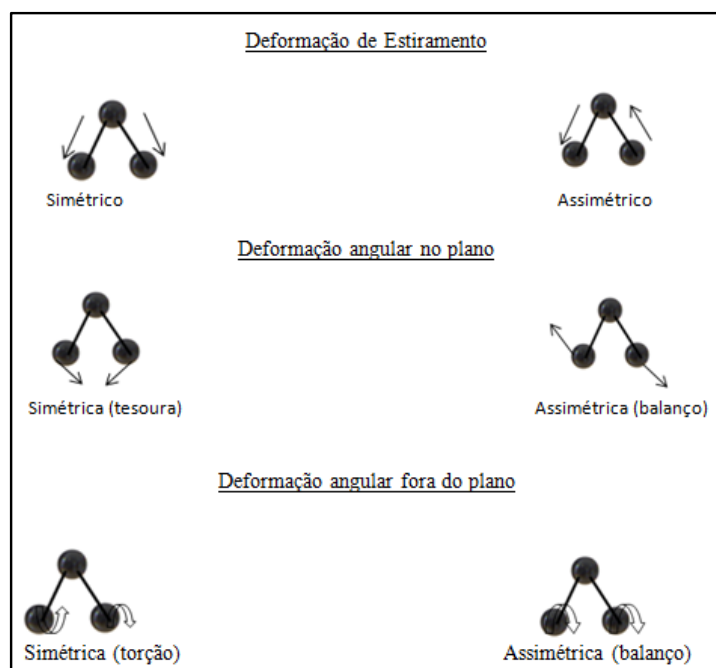


Figura 71 – Vibrações normais moleculares ativas no infravermelho.

As bandas de absorção do espectro infravermelho são coletadas em um espectrômetro ou

espectrofotômetro. Há, basicamente, dois tipos de espectrômetros utilizados pela ciência: o dispersivo e o de transformada de Fourier. Ambos detectam espectros na faixa de 4.000 a 400 cm^{-1} . Apesar de os dois equipamentos resultados praticamente idênticos, espectro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) apresenta algumas vantagens (o que faz desse equipamento o substituto do dispersivo): 1) razão sinal/ruído maior; 2) precisão na região do número de onda é maior, com erro dentro de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$; 3) o tempo de rastrear toda região espectral cai de 4 para 1 s; 4) a resolução é extremamente alta ($0,1 \sim 0,005 \text{ cm}^{-1}$); 5) a interferência da luz dispersiva é reduzida (Thermo Nicolet Corp., 2002).

A.1.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

A espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-Vis) baseia-se na radiação absorvida/emitada de fótons oriundos da excitação/decaimento eletrônico nos orbitais externos do átomo com espectros na faixa de energia da radiação ultravioleta e/ou da luz visível. Espectroscopia por UV-Vis nos permite identificar as ligações dos grupos moleculares presente em cada amostra, uma vez que cada ligação absorve e/ou transmite em uma faixa de energia conhecida do espectro com determinado comprimento de onda (λ). Radiação na região UV-vis possuem λ com dimensões próxima a dos vírus e bactérias (40 – 700 nm). A faixa de interesse, neste trabalho foi dos espectros de radiação ultravioleta próximo (185 a 400 nm) e radiação da luz visível (400 a 700 nm) com energias suficientes para promover rotação, vibração e transições eletrônicas ((Rouessac; Rouessac, 2007)).

A medida da radiação absorvida/transmitida de cada ligação em função do respectivo comprimento de onda é obtida em um espectrômetro por: a) transmitância (T) a qual corresponde à fração da radiação emitida no processo de desexcitação eletrônica e/ou b) absorvância (A) correspondente à radiação absorvida no processo de excitação nas camadas eletrônicas da amostra. Em substâncias orgânicas com ligações duplas e triplas, são possíveis transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Os elétrons n e π observados nas ligações insaturadas apresentam baixa energia característica da região do espectro do UV próximo. É nesta região espectral do UV vis que analisaremos os compósitos estudados neste trabalho dado que ligações insaturadas do tipo $C = C$ são predominantes nas amostras que serão analisados neste trabalho. Os elétrons σ se encontram mais fortemente ligados, de forma que é necessário maior energia para detectarmos transições eletrônicas. Energia essa, na região do espectro do UV distante (185 a 900 nm (Rouessac; Rouessac, 2007)).

A.1.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na DSC, o fluxo de calor, seja o processo endotérmico ou exotérmico, ocorre a partir da diferença de temperatura entre a amostra (neste trabalho, compósitos poliméricos) e a amostra de referência (amostra de índio), varia-se o fluxo de calor na amostra, de forma a reduzir a diferença de temperatura (método de potência compensada) pelo mesmo sistema de fornecimento de

energia, o que possibilita medir a reação do fluxo de energia da amostra (Skoog; J.; R., 2009). O fluxo de calor excedente cedido à amostra (dH/dt), correspondente à diferença entre dQ_s/dt (potência fornecida à amostra) e dQ_r/dt (potência fornecida à referência), é calculado pela diferença de temperatura entre a amostra e a referência ($T_s - T_r$), relacionados pela lei de Ohm com analogia aos processos térmicos pela equação:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dQ_s}{dt} - \frac{dQ_r}{dt} = \frac{T_s - T_r}{R} \quad (\text{A.2})$$

onde R é a resistência térmica do forno, previamente conhecida. O calor total envolvido no processo é obtido pela integração do sinal DSC, com o uso de uma linha de base no intervalo de temperatura onde ocorre o processo

Na curva da DSC, a T_g é caracterizada pela mudança do calor específico C_p (mudança da linha base, dado em $\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}$). Transição vítrea (T_g) é a propriedade do material na qual medimos a temperatura durante o processo de transição entre seu estado vítreo e o estado "maleável", sem alterações estruturais da amostra. É um importante efeito térmico muito utilizado em caracterização de polímeros e outros materiais amorfos ou semicristalinos (ex.: vidros inorgânicos ou alimentos). A parte amorfa do material determina a caracterização da temperatura de T_g . Portanto, quanto mais cristalino for a amostra em análise, menor será a representatividade da T_g . Temperaturas inferiores a T_g , indica que o material não tem energia interna suficiente para que ocorra deslocamento de uma cadeia em relação a outra por mudanças conformacionais.

Dois picos presente durante o processo endotérmico (aquecimento) correspondem à transição de fase ferro-paraelétrica, na temperatura mais baixa, denominada Temperatura de Curie (T_c), e à transição de fase de fusão (T_M), na temperatura mais elevada, do copolímero.

A medida da temperatura de Curie é muito utilizada em materiais ferromagnéticos e corresponde à temperatura de transição entre a polarização magnética espontânea do material e à polarização induzida, ou seja, o momento magnético intrínseco do material muda de direção.

A quantidade de calor necessária para realizar T_M é associado ao calor latente de fusão (L_M), cuja variação do volume cristalino da amostra, de forma que, a diminuição na cristalinidade do polímero implica na redução do L_M . Os picos observados no processo exotérmico (esfriamento) estão associados ao processo de cristalização, na temperatura mais elevada, e ao processo de transição de fase paraferroelétrica, na temperatura mais baixa. Ambas transições de fase são reversíveis e apresentam histerese térmica.

A.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos respectivos compósitos permite analisar a morfologia das amostras quanto à dispersão, cristalinidade, forma e tamanho

de grão, alterações superficiais, entre outros.

A técnica de micro análise por espectrometria de raios X de energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV determina a composição qualitativa e semiquantitativa da distribuição dos elementos a partir dos elétrons mais energéticos dos átomos na superfície do material. Esses elétrons mais externos são excitados com um feixe eletrônico emitido por um canhão emissor acoplado no MEV sob condições de vácuo, o que provoca o deslocamento dos elétrons para um nível mais energético na amostra. A posterior desexcitação eletrônica é seguida da emissão da energia excedente a qual equivale à diferença energética entre os respectivos níveis eletrônicos.

As imagens são obtidas ponto a ponto a partir do sinal captado na varredura eletrônica sobre a superfície, essa, pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido da interação entre o feixe eletrônico e elementos do material da amostra. Os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retro espalhados. Os elétrons secundários no MEV são oriundos da interação entre o feixe eletrônico e a superfície do material. Os elétrons resultantes são de baixa energia (< 50 keV) com resolução de 3 a 5 nm. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pela topologia da amostra, principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons retro espalhados, por definição, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, são obtidos a partir das camadas mais superficiais da amostra. Seu espectro é obtido em função do número de contagens pela energia característica emitida, medida em keV. A imagem gerada por esses elétrons fornece além da imagem topográfica (contraste em função do relevo), é obtida, também, uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra (Cruz et al., 2006), (Watt, 1997)).

Anexos

ANEXO A – Artigo publicado #1

Increased X-ray Attenuation Efficiency of Graphene-Based Nanocomposite

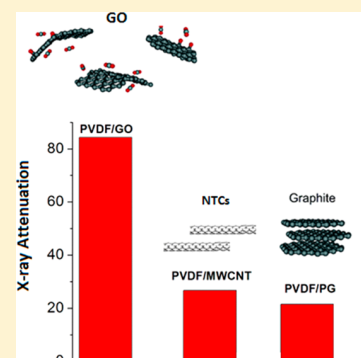
Juliana Viegas,[†] Liliame A. Silva,[†] Adriana M. S. Batista,[‡] Clascidia A. Furtado,[§] Jefferson P. Nascimento,[§] and Luiz O. Faria^{*,§}

[†]Departamento de Engenharia Nuclear, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-970 Belo Horizonte, MG, Brazil

[‡]Departamento de Anatomia e Imagem, Faculdade de Medicina, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Av. Prof. Alfredo Balena, 190, CEP 30130-100 Belo Horizonte, MG, Brazil

[§]CDTN-Centro de Desenvol. da Tecno. Nuclear, Av. Antonio Carlos 6627, CEP 31270-901 Belo Horizonte, MG, Brazil

ABSTRACT: We report an enhanced X-ray shielding effect related to graphene. The mass attenuation coefficients measured for nanocomposites made of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) filled with 1.88 wt % functionalized graphene oxides (GO), pyrolytic graphite (PG), multiwalled carbon nanotubes (MWCNT), and amorphous carbon (soot) have been compared. For 6.9 keV photons, the value measured for graphene-based nanocomposite was found to be four times higher than that encountered for the other graphitic-based nanocomposites. The mass attenuation coefficients were measured for X-ray photons with 6.9, 8.1, 17.5, and 22.1 keV, respectively. Fourier transform infrared data revealed that all graphitic composites casted from solution are in the ferroelectric β -phase of PVDF. It is demonstrated that thin films of ferroelectric PVDF/1.88 wt % GO nanocomposite, with thickness of only 0.1 mm, can attenuate 82.9% and 48.5% of X-ray beams with energies of 6.9 and 8.1 keV, respectively. Thus, lightweight, very thin, and lead-free PVDF/GO radiopaque films can be manufactured, offering efficient protection against X-ray radiation for patients and devices in radiology procedures.



1. INTRODUCTION

In simple terms, graphene is a thin layer of pure carbon; it is a single, tightly packed layer of carbon atoms that are bonded together. It is an allotrope of carbon in the form of a two-dimensional, atomic-scale, hexagonal lattice. Graphene has many unusual properties. It is about 200 times stronger than the strongest steel. It efficiently conducts heat and electricity, is nearly transparent, and shows a large and nonlinear diamagnetism.^{1–5} Another notable property of graphene is related to the absorption of electromagnetic radiation: monolayer graphene absorbs $\approx 2.3\%$ of incident white (visible) light.⁶ Graphene also presents some distinctive features for microwave isolation applications.⁷ Interestingly, graphene has attracted both academic and industrial interest because it can produce a dramatic improvement in properties of nanocomposites, at very low filler content. The modification of graphene/graphene oxide and the utilization of these materials in the fabrication of nanocomposites with different polymer matrixes have been explored elsewhere.⁸

One of the promising future applications of NTCs or graphene-based nanocomposites is in the field of X-ray attenuation. Interventional radiology procedures such as fluoroscopy provide high doses to skin of patients. Digital mammography and radiography also provide radiation doses to the skin, above the established limits.^{9,10} Thus, nowadays, there is great interest in developing new radiation attenuator composites that shield part of the X-ray incident beam, aiming

to minimize patient skin injuries. In this context, enhanced X-ray shielding effects of carbon nanotubes (CNTs) have been reported by Fujimori et al., when compared with highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). They also demonstrated that CNT-coated fabrics could efficiently absorb 17.5 keV X-ray photons by using polyester fibers coated with only 8 multiwalled carbon nanotubes MWCNTs.¹¹ It was reported that a textile fabric with thickness of 25 mm attenuated 70% of the X-ray beam. Unexpectedly, the attenuation coefficient of CNTs increased by reducing the sample thickness. This phenomenon cannot be interpreted by the already established X-ray absorption theory. In this context, it is well-known that different nanomaterials have been actively studied using X-ray absorption spectroscopy and that there is an anomaly in X-ray absorption data.^{12,13} Additionally, it should be noted that Sawada et al.¹⁴ reported that there is a necessity of carrying out further fundamental studies related to the interaction of X-rays with nanostructured materials.

Encouraged by the above results, the recent discussion about the X-ray absorption features of CNTs and also taking into account that CNTs can be thought of as a graphene sheet (a hexagonal lattice of carbon) rolled into a cylinder, we started a

Received: July 3, 2017

Revised: September 22, 2017

Accepted: September 28, 2017

Published: September 28, 2017

specific investigation about the attenuation coefficients of graphene-based nanocomposites applied to X-ray shielding. We note that graphene-based materials have biomedical applications such as drug/gene delivery, photothermal, photodynamic, and multimodality therapies.¹⁵ Among composites, the polymer-matrix nanocomposites are the most widely studied, with applications in food packaging, medical and optical devices, and microelectronics, among others.^{16–18} Poly(vinyl alcohol), poly(methyl methacrylate), and silicones are among the most used polymers in these nanocomposites. In the past two decades, there has been a growing interest in polymer-composite materials for radiation protection, and several studies have reported application of nano- and microcomposite materials to attenuate or absorb high-energy radiation.^{11,19,20} Particularly, poly(methyl methacrylate) (PMMA)/MWCNT nanocomposites have been reported to have enhanced shielding attenuation for 105 SEM proton radiation.²¹ One of the most radiation-resistant polymer in the market is the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) homopolymer. It has attracted interest in the technology and industrial sectors because of its mechanical and ferroelectric properties, its resistance to weathering, and its thermostability. It is a linear semicrystalline homopolymer, and its polymeric chain is composed by the repetition of $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ monomers. There are five possible distinct crystalline phases, the β -ferroelectric phase being that with many technological applications, finding applications as sensors and transducers.²² PVDF-based nanocomposites have been highly explored for several applications in order to improve features such as dielectric properties,²³ pressure sensors,²⁴ electrical conductivity, and dielectric permittivity.²⁵ The synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties have been also explored for applications in several fields.^{24,26–28}

Here we report that PVDF/GO nanocomposites, filled with only 1.88 wt % GO, could attenuate X-rays, showing a mass attenuation coefficient similar to the coefficient of aluminum, for photon energies of 6.9, 8.1, 17.5, and 22.1 keV. The mass attenuation coefficients for PVDF-based composites filled with 1.88 wt % pyrolytic graphite, MWCNT, and soot were also investigated for comparison purposes.

2. EXPERIMENTAL SECTION

PVDF was solved in *n,n*-dimethylacetamide (DMAc) (0.03 g/mL) with 1 wt % acetic anhydride at 60 °C. Subsequently, the solution was mixed with 1.88% graphitic materials dispersed in solution by sonication. The resulting solution was evaporated. Films of PVDF/graphitic materials with ca. 20 μm were produced. Samples of PVDG/GO filled with 0.5 and 1.0 wt % graphene oxide were also produced.

Concerning the GO production, we have used an improved Hummers's method reported by Marcano et al.²⁹ The Hummers's method (KMnO_4 , NaNO_3 , H_2SO_4) is the most common method used for preparing graphene oxide. However, the improved method used here is done by excluding the NaNO_3 , increasing the amount of KMnO_4 , and performing the reaction in a 9:1 mixture of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$. This improved method provides a greater amount of hydrophilic oxidized graphene material as compared to Hummers's method. Concerning its dispersing state, GO was dispersed in aqueous medium (pH 12, 0.8 mg/mL) by sonication in a Sonics Vibracell VCX 500, with 750 W – 20 kHz, for 30 min.

The dispersion of MWCNTs (5 mg), supplied by Nanocil (NC3100), was done in DMAc (10 mL) and poly-

(vinylpyrrolidone) [PVP] (5 mg). The dispersion was then mixed with PVDF dissolved in DMAc.

Each film sample was divided into five parts in order to perform the experiments. PVDF homopolymer was supplied by Atochem (France). Graphene oxide (GO) nanosheets were synthesized by the Hummers's method, using graphite supplied by Aldrich as the starting material. Pyrolytic graphite grade-I was supplied by JCM with code number JCM1106.

For photon energies ranging from 6.9 to 22.1 keV, the radiation shielding characterization was performed using an incident monochromatic X-ray beam from the Rigaku diffractometer. In order to generate a monochromatic incident X-ray beam, a nonmonochromatic X-ray was first directed to a single crystal of Si(111). The constructive diffraction from $K\alpha$ lines of Co ($E = 6.9$ keV), Cu ($E = 8.04$), Mo ($E = 17.5$ keV), and Ag ($E = 22.1$ keV) X-ray beams were obtained at 2θ approximately equal to 33.13°, 26.60°, 12.96°, and 10.25°, respectively. Different virgin parts of the same film sample were used for irradiation in each photon energy, in order to avoid radio-induced damages by overexposure. For radio-degradation studies, the samples were irradiated with a ^{60}Co source at a constant dose rate (12 kGy/h), with doses up to 1000 kGy.

Composite characterization was performed with Field-emission electron microscopy (FE-SEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), infrared (FTIR) and ultraviolet–visible (UV–vis) spectroscopy techniques. The FTIR spectra were collected by a Bomem 100 spectrometer in the transmission mode by directly exposing the films to the FTIR beam, for wavenumbers ranging from 200 to 4000 cm^{-1} . The beam was always focused in the center of each ca. 20 μm film sample. UV–vis spectra were taken in a Shimadzu UV-2401 PC spectrometer, for wavelengths ranging from 190 to 900 nm. Thermal behavior studies were made by using a DSC TA Q10, with heating and cooling rates of 10 °C/min, in the second run, from 25 to 200 °C. Typical sample weight ranged from 5 to 10 mg. FE-SEM microscopy was performed on a Sigma VP field emission scanning electron microscope (Zeiss).

3. RESULTS AND DISCUSSION

The mass attenuation coefficient of a volume of a material can be thought of as a variant of absorption cross section, where the effective area is defined per unit mass instead of per particle. The photon mass attenuation coefficients are generally expressed as μ/ρ , where μ is the linear attenuation coefficient (in cm^{-1}) and ρ the material density (in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$). They are essential in radiological physics and are dependent upon the absorption and scattering of the incident radiation. Thus, μ/ρ is a function of the photon energy. It is commonly expressed in $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$. The attenuation of an X-ray beam by any material can be written as a function of this coefficient as

$$I = I_0 e^{-(\mu/\rho)\rho x} \quad (1)$$

where I_0 and I are the X-ray intensities of the incident and transmitted beams, respectively, and x is the material thickness. This equation is well-known as the Beer–Lambert law. The term (μ/ρ) has been widely used as an intrinsic value shown in tables containing the X-ray mass attenuation coefficients.³⁰

This work aims to investigate the X-ray shielding features of PVDF/GO nanocomposites. We have prepared nanocomposites filled with 0.5, 1.0, and 1.88 wt % graphene oxide. Functionalized graphene was used instead of pure graphene in order to enhance the chances of interaction with the PVDF

main chains, because GO contains COOH and OH bonds mainly linked to the graphene sheet borders. For comparison purposes, we also produced PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % other graphitic materials: PVDF/PG, PVDF/MWCNT, and PVDF/soot.

The experimental evaluation of the mass attenuation coefficient for each nanocomposite sample was done by measuring I_0 and I (X-ray intensities of the incident and transmitted beams) following the same setup described by Fujimori et al.¹¹ and using X-ray tubes made of Co ($E = 6.9$ keV), Cu ($E = 8.04$), Mo ($E = 17.5$ keV), and Ag ($E = 22.1$ keV). The I_0 and I intensities were obtained at 2θ approximately equal to 33.13° , 26.60° , 12.96° , and 10.25° for each tube, respectively. From eq 1 it is possible to determine the linear attenuation coefficient μ as

$$\mu = -\frac{1}{x} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2)$$

The mass attenuation coefficient (μ/ρ) of each nanocomposite is then obtained by dividing μ by its density. The density of a composite made of PVDF filled with graphitic material is calculated in terms of volume fractions as

$$\rho_{\text{comp}} = \rho_{\text{PVDF}} \cdot w_{\text{PVDF}} + \rho_{\text{Graph.Mat.}} \cdot w_{\text{Graph.Mat.}} \quad (3)$$

where w_{PVDF} and $w_{\text{Graph.Mat.}}$ are the volume fractions of PVDF and the graphitic material used to fill the nanocomposite, respectively. For nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic material, $w_{\text{PVDF}} = 0.9812$ and $w_{\text{Graph.Mat.}} = 0.0188$.

We started the shielding characterization by irradiating the nanocomposites with 6.9 keV X-ray photons. The results are displayed in Figure 1a,b. Strikingly, a significant X-ray attenuation was observed for the PVDF/GO nanocomposite, when compared to the attenuation observed for nano-

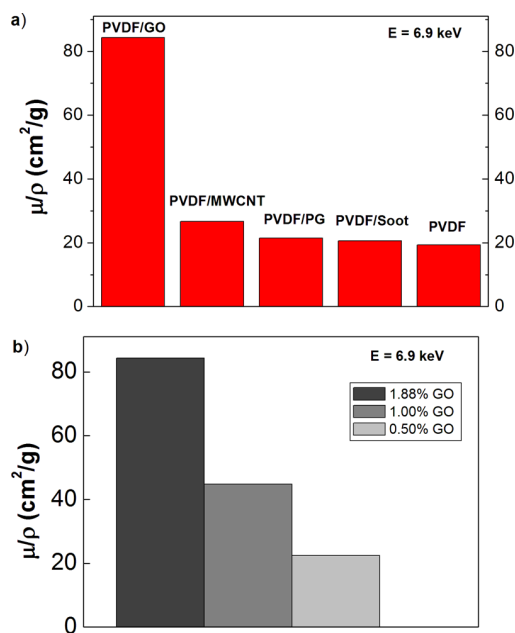


Figure 1. Mass attenuation coefficients of (a) PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic materials (GO, MWCNT, PG, and soot), evaluated for photons with energy of 6.9 keV (Co tube) and (b) of PVDF/GO nanocomposites with different GO concentrations.

composites filled with pyrolytic graphite, carbon nanotubes, and soot. We remark that the mass attenuation coefficient observed for pure PVDF, i.e. $\mu/\rho = 19.3$ cm²/g, is in good agreement with the theoretical value (18.4 cm²/g) calculated by using the NIST photon cross section database. The NIST tool is a web database that can be used to calculate photon cross sections for scattering, photoelectric absorption, and pair production, as well as total attenuation coefficients, for any element, compound, or mixture. The values observed for PVDF/PG and PVDF/soot, 21.4 and 20.5 cm²/g, respectively, are similar and a little bit higher than that of PVDF. The coefficient observed for the nanocomposite with MWCNT was 26.7 cm²/g. However, the value observed for PVDF/GO material was much larger than this, i.e. $\mu/\rho = 84.3$ cm²/g.

In view of the above unexpected mass attenuation coefficient observed for PVDF nanocomposite filled with only 1.88 wt % GO, we extended the experiment for X-ray photon energies beyond 6.9 eV. The idea was to check if the behavior of this attenuation coefficient at different energies was in agreement with the theoretical predicted values. We then irradiated the film samples with X-ray photons with energy of 8.04 keV (Cu tube), 17.5 keV (Mo tube), and 22.1 keV (Ag tube). The observed mass attenuation coefficients are displayed in Figure 2. It is seen in this figure that the observed values for pure

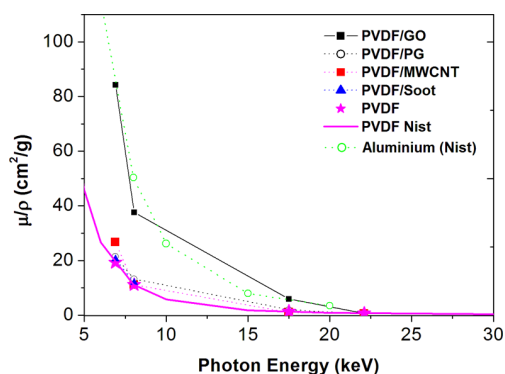


Figure 2. Experimental mass attenuation coefficients of PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic materials (GO, MWCNT, PG, and soot), evaluated for photons with energy of 6.9, 8.04, 17.5, and 22.1 keV.

PVDF and PVDF/PG, PVDF/MWCNT, and PVDF/soot nanocomposites behave as expected. Their mass attenuation coefficients are similar or even a little bit larger than the value for pure PVDF, calculated using the NIST database, for all photon energies studied. There is one exception for $E = 6.9$ keV, where the value for PVDF/MWCNT is enhanced around 35% when compared to PVDF.

Concerning the above results, an increased value of μ/ρ for a polymer-based nanocomposite filled with MWCNTs was observed by Fujimori et al. They reported that CNT-coated fabrics could efficiently absorb 17.5 keV X-ray photons by using polyester fibers coated with only 8.0 wt % MWCNT and 2.5 wt % ZrO₂.¹¹ However, as displayed in Figure 2, there is no enhanced value for PVDF/MWCNT at 17.5 keV. That is true only for 6.9 keV photons. In order to explain this apparent divergence, we remark that our composite is filled with only 1.88 wt % MWCNT, without ZrO₂ particles. Additionally, the geometry of the NTCs distribution inside the polymer matrix is different because they used polyester filaments coated with

MWCNT, and in this work, we mixed solved PVDF with NTCs dispersed in solution.

We may now discuss the anomaly in the mass attenuation coefficients observed for PVDF/GO nanocomposites. For comparison purposes we also plotted in Figure 2 the theoretical values for aluminum published in the NIST database. Both PVDF/GO and aluminum have similar attenuation coefficients in the energy interval studied. As can be seen in Figure 2, the PVDF/GO attenuation coefficients start to become larger than those coefficients observed for pure PVDF, and also for the nanocomposites filled with MWCNT, PG, and soot, for photon energies below ~ 22 keV. We note that, according to the simulation performed using the NIST database in order to calculate the GO and PVDF attenuation coefficients shown in Figure 3, this is around the energy value where the

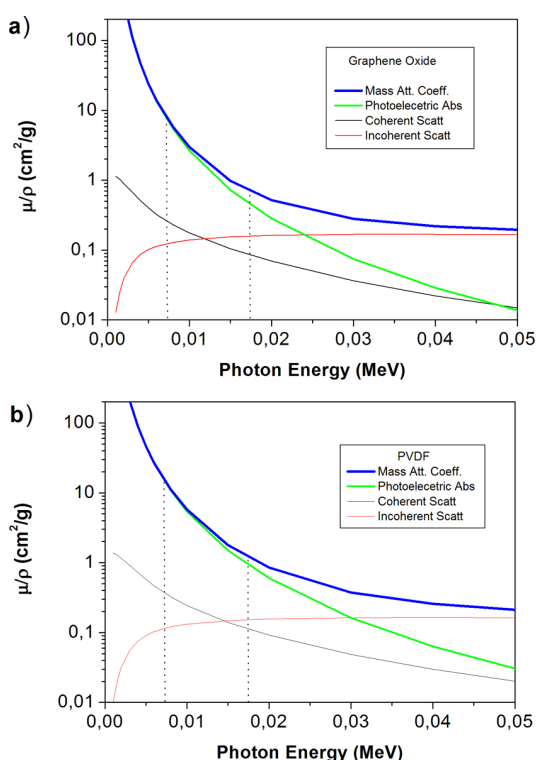


Figure 3. Mass attenuation coefficients calculated using NIST database for (a) graphene oxide and (b) PVDF. The dotted lines delimit the energy range where the experimental values of μ/ρ for PVDF/GO are larger than those measured for PVDF/MWCNT, PVDF/PG, and PVDF/soot, i.e., from 6.9 to 17.5 keV.

photoelectric absorption starts to predominate against coherent and incoherent scattering, toward lower energies. Recall that one of the notable properties of graphene is related to the absorption of electromagnetic radiation. Nair et al.⁶ reported that one monolayer of graphene absorbs $\approx 2.3\%$ of incident white (visible) light, and also, as reported by Rubrice et al.,⁷ it presents some distinctive features for microwave isolation applications.⁷ Thus, we see now that graphene also has a distinctive property to absorb electromagnetic radiation, with higher mass attenuation coefficient than predicted by the theoretical models, for X-rays photons with energies below 22 keV.

As reported by Fugimore et al.,¹¹ cylindrically rolled graphene structures (nanotubes) revealed an increased

attenuation coefficient for decreasing sample thickness, when exposed to 17.5 keV X-ray photons. According to the authors, this phenomenon does not follow any conventional rule stating that the mass attenuation coefficients are inherent to the type of elements contained within the material. In the same experiment, graphene oxide exhibiting a flat sheet structure did not show any significant dependence of mass attenuation coefficient with respect to thickness. In our work, we have detected an anomaly in the mass attenuation coefficients observed for PVDF/GO nanocomposites: the addition of 1.88% graphene oxide in a PVDF matrix resulted in an increased X-ray attenuation, when compared to the attenuation of PVDF alone, for X-ray photons with energies ranging from 6.9 to 17.5 keV. However, PVDF nanocomposites filled with 1.88% MWCNT did not show any relevant change in the X-ray attenuation, except for a small increase when exposed to photons with energy of 6.9 keV. In order to explain these conflicting results, we note that, in our experiment, the graphene oxide and MWCNT were dispersed into a polymeric matrix, differently from the Fujimori experiment where the X-ray attenuations were measured for pure samples.

In this context, Bludov et al.³¹ performed a theoretical work and reported an unusual reflection of electromagnetic radiation from a stack of graphene layers at oblique incidence. The interaction of electromagnetic (EM) radiation with single-layer graphene and a stack of parallel graphene sheets at arbitrary angles of incidence was found to behavior qualitatively differently for transverse magnetic (or p-polarized) and transverse electric (or s-polarized) waves. In particular, the absorbance of single-layer graphene attains minimum (maximum) for p (s) polarization, at the angle of total internal reflection when the electromagnetic radiation comes from a medium with a higher dielectric constant. In the case of equal dielectric constants of the media above and beneath graphene, for grazing incidence, graphene is almost 100% transparent to p-polarized waves. We remark that in our experiment, the graphene sheets ($\epsilon = \sim 3.0$) are imbedded in a dielectric medium with higher dielectric constant, the PVDF homopolymer ($\epsilon = \sim 9.5$), opening a possible way to explain the increased X-ray attenuation of PVDF/OG nanocomposites. However, Bludov et al. also reported that the results were simulated to EM fields just for energies in the terahertz to far-infrared (FIR) range, which is far below the energy range used in our work.

Another possible and more plausible explanation comes from an interesting anomalous behavior observed for graphene sheets related to the thermal expansion coefficient (TEC). We remark that the linear attenuation coefficient (μ) is dependent on the number of atoms inside a fixed volume. For instances, a cube of ice has an attenuation coefficient higher than the water vapor, because in the same volume of vapor there will be a smaller number of atoms. In this sense, μ is dependent on TEC for all materials. In nature, the TEC for known materials increases for increasing temperatures, and consequently, the linear attenuation coefficient, which is expressed as $I = I_0 e^{-\mu x}$ (eq 1), decreases as the temperature is increased. Recently, Yoon et al.³² estimated the temperature dependence of the TEC of single-layered graphene with temperature-dependent Raman spectroscopy in the temperature range between 200 and 400 K. It was found to be negative in the whole range, which is in contradiction to a previous estimate, and it varies strongly with temperature with a room-temperature value of $(-8.0 \pm 0.7) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. At 400 K, the TEC decreases to -40×10^{-6}

K^{-1} . This means that the graphene lattice retracts when the temperature arises, diminishing the number of atoms inside a virtual volume, in the same way that it happens when ice is turned to water vapor. In other words, the linear attenuation coefficient of graphene sheets will increase for increasing temperatures above room temperature. The above observations lead us to consider the behavior of the graphene sheet temperature when it is exposed to X-rays. We remark that the two-dimensional carbon material graphene possesses a number of unique and extraordinary properties, such as high charge carrier mobility, an electronic energy spectrum without a gap between the conduction and valence bands, and frequency-independent absorption of EM radiation. When a material is exposed to X-ray radiation, electron–hole pairs are produced and their motion generates the photothermal effect. When electrons move through a metal, they carry electric charge and energy. The former is responsible for the electric current, the latter for the heat current. In graphene sheets, a photon absorption excites an e–h pair that leads to the ultrafast heating of the lattice, due to its high charge carrier mobility. Assuming that the TEC of graphene is negative, different from other materials including carbon nanotubes where TEC is positive, the ultrafast heating would then increase the linear attenuation coefficient during the X-ray irradiation.

The investigation about the distribution of the different graphitic materials into the PVDF polymeric matrix and their influence in the PVDF crystalline structure and chain conformation was done performing SEM micrographs, FTIR spectrometry, and DSC scans.

SEM micrographs of pure PVDF and PVDF nanocomposites filled with 1.88 wt % GO, MWCNT, PG, and soot are shown in Figure 4. The spherical surfaces seen in the PVDF micrograph

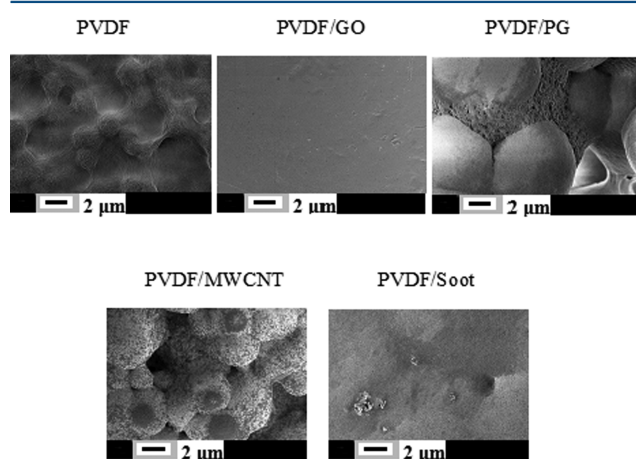


Figure 4. SEM micrographs of PVDF homopolymer filled with 1.88 wt % GO, PG, MWCNT, and soot. The scale bar is 2 μm .

are spherical aggregates of lamellar crystallites, called “spherulites”. We remark that spherulite is a big crystalline structure when compared to a crystalline lamella. In fact, spherulites are made of radial fibers that grow radially outward from the crystalline nuclei in the melt upon cooling or recrystallization from casting. These fibers are in reality stacks of very thin platelet-like crystals called lamellae, which are ~ 10 nm thick and several micrometers in lateral extension. It is interesting to observe that among all nanocomposites, the spherulites are not seen in the PVDF/GO nanocomposite. Thus, we may say that there is a different interaction among the

functionalized GO nanosheets and PVDF chains that prevents the formation of big crystalline structures. On the other hand, the micrograph of PVDF/PG nanocomposite shows clearly the nanosheets accommodated between adjacent spherulite surfaces, as shown in Figures 4 and 5. In this case, the presence of pyrolytic graphite seems to provide special conditions that allow the formation of bigger spherulites.

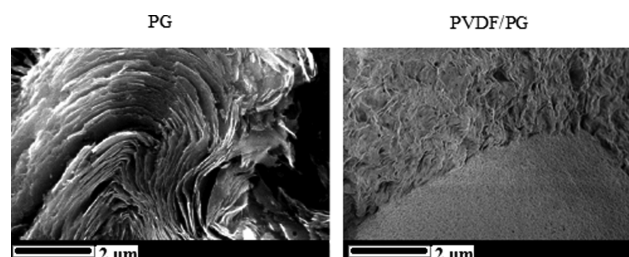


Figure 5. Pure pyrolytic graphite (left) and PVDF/PG nanocomposite (right) micrographs, showing how the PG is accommodated between adjacent spherulite surfaces.

To check why spherulites are not seen in the PVDF/GO nanocomposite, SEM micrographs of pure PVDF and PVDF/GO nanocomposites filled with 0.5, 1.0, and 1.88 wt % graphene oxide are shown in Figure 6 (upper and middle). It becomes clear that, for lower amounts of GO, 0.5 and 1.0 wt %, the spherulites are still formed. Thus, it seems that amount of GO in the PVDF matrix has fundamental influence in the formation of larger crystalline structures. On the other hand, it

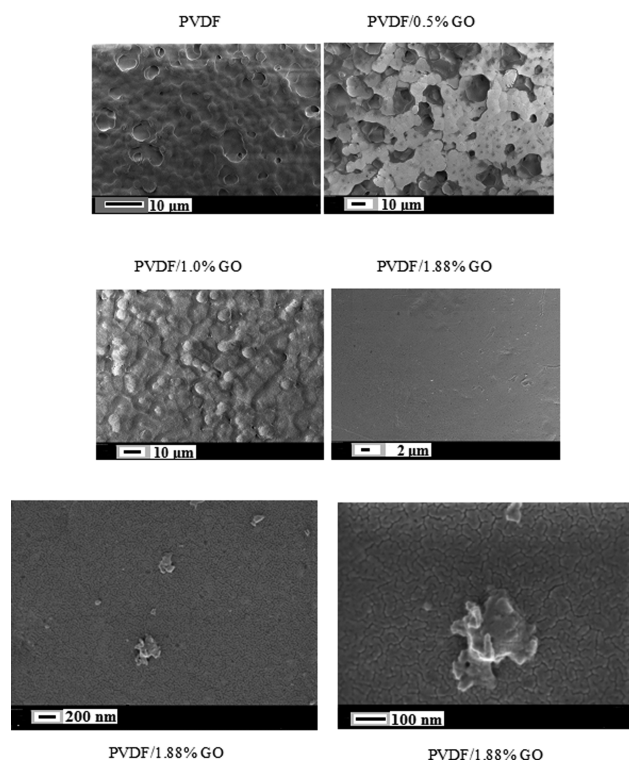


Figure 6. SEM micrographs of PVDF pristine and filled with 0.5%, 1.0%, and 1.88% GO (upper). Two magnified micrographs for PVDF/GO filled with 1.88% (bottom) showing four large GO layered aggregates and several small ones dispersed on the surface (left) and a zoomed-in view of the larger layered aggregate (right).

has been reported that the size of solution crystallized spherulites of PVDF depends on initial polymer concentration,³³ temperature,³⁴ and also on the substrate used.³⁵ However, it is interesting to observe that among these three parameters, only one refers to the mixing of PVDF with another material, in this case the initial polymer concentration. In fact, Ma et al. reported that when PVDF ($w = 0.7$) is mixed with poly(methyl methacrylate) (PMMA) ($w = 0.3$), the size of spherulites decreases for increased initial concentration.³³ We remark that, in our experiment, the parameters temperature and substrate were the same for all samples produced. Thus, it seems that the changes in the initial polymer concentration caused by the addition of GO could be linked to the lack of spherulites for GO amounts higher than 1 wt %. Also in Figure 6 (bottom) two magnified SEM micrographs of PVDF/GO nanocomposite filled with 1.88% GO are shown. The SEM image in the left panel reveals a good homogeneous dispersion of GO into the PVDF matrix. It is possible to observe GO aggregates ranging from very small (smaller than 30 nm) to larger ones (~ 300 nm). This kind of dispersion has been reported in other GO-based polymeric nanocomposites, revealing homogeneous dispersion along their cross section.³⁶ We think that it is the strong interactions between oxygen-containing groups, especially carbonyl groups (C=O) in GO surface and fluorine group in PVDF, that lead to the homogeneous dispersion of GO in the PVDF matrix.

The dispersion state of the four graphitic fillers are quite different. The pyrolytic graphite is dispersed in the space between spherulites. The NTCs are linked to the surface of spherulites. Both PG and MWCNTs seem to be chemical bonded to the spherulite surfaces. The aggregates of soot particles are mainly deposited in the holes (empty spaces) along the PVDF film and seem to be not bonded to the polymer chains. The nanocomposites made with these three fillers present porosity. The PVDF/GO with 1.88 wt % GO shows no porosity, which could indicate stronger interaction with the PVDF matrix.

The collected FTIR spectra for pure PVDF and PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic materials (GO, MWCNT, PG, and soot) are displayed in Figure 7a for wavenumbers ranging from 300 to 900 cm^{-1} and in Figure 7b for wavenumbers ranging from 900 to 3600 cm^{-1} . The absorption bands present in the wavenumbers range in Figure 7a are very important because they allow us to check the crystallographic phase of the PVDF nanocomposites. There are five possible distinct PVDF crystalline phases known as α , β , γ , δ , and ϵ phase; the β -ferroelectric phase being the one with many technological applications, as for instance in sensors and transducers.²² A compilation of the infrared vibrational modes related to the spectra in Figure 7 is shown in Table 1, for α , β , and γ crystalline phases. In Table 1 it is seen that, although some vibrational modes are active in the three phases, there are seven vibrational modes between 552 and 813 cm^{-1} that are active in the α and/or γ phases but are not active in the β -PVDF. Most of these vibrational modes are bending (δ -mode) or rocking (r -mode) of CF_2 and CH_2 molecules. Back to Figure 7, we see that in all spectra, including that for pure PVDF, these absorbance peaks are not present in this spectral range. This result means that all nanocomposite samples are in the β -ferroelectric phase of PVDF. In fact, the addition of nanofillers to PVDF is often performed aiming at the nucleation of the electroactive β -phase.^{37,38} However, the film samples produced by casting below 80 $^{\circ}\text{C}$ show high degree of porosity and are

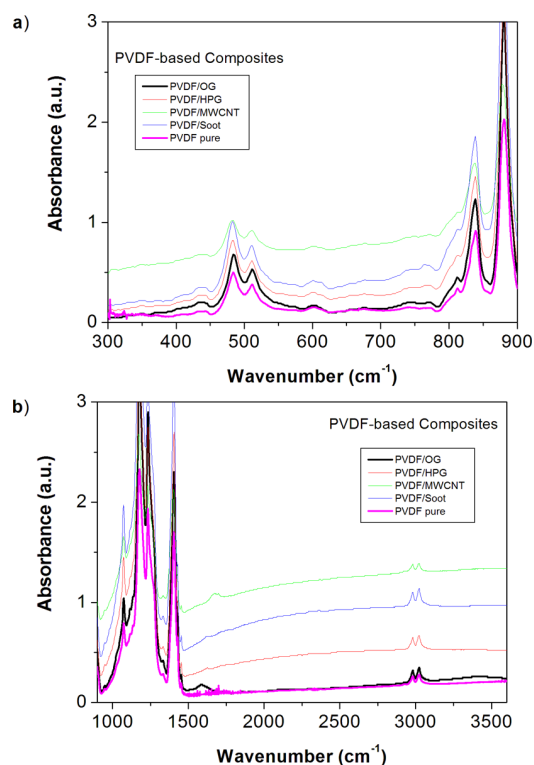


Figure 7. FTIR spectra spectra for pure PVDF and PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic materials (GO, MWCNT, PG, and soot) for wavenumbers ranging from (a) 300 to 900 cm^{-1} and (b) 900 to 3600 cm^{-1} .

Table 1. Infrared Absorption Modes for Crystalline Phases α , γ , and β of PVDF for Wavenumbers Ranging from 287 to 874 cm^{-1} ^a

α -phase	γ -phase	β -phase
874 $\nu_a(\text{CC}) + \nu_s(\text{CF}_2)$	880 $\nu_a(\text{CC}) + \nu_s(\text{CF}_2)$	880 $\nu_a(\text{CC}) + \nu_s(\text{CF}_2)$
855 $r(\text{CH}_2)$	838 $r(\text{CH}_2)$	840 $r(\text{CH}_2) - \nu_s(\text{CF}_2)$
796 $r(\text{CH}_2)$	813 $r(\text{CH}_2)$	
765 $\delta(\text{CF}_2) + \delta(\text{CCC})$	796 $r(\text{CH}_2)$	
	776 $\delta(\text{CF}_2)$	
	723 $\delta(\text{CF}_2)$	
	688 $\delta(\text{CF}_2)$	
615 $\delta(\text{CF}_2) + \delta'(\text{CCC})$	656 $\delta(\text{CF}_2)$	
	552 $\delta(\text{CF}_2)$	
532 $\delta(\text{CF}_2)$	511 $\delta(\text{CF}_2)$	
490 $\delta(\text{CF}_2) + w(\text{CF}_2)$	482 $\delta(\text{CF}_2) + w(\text{CF}_2)$	508 $\delta(\text{CF}_2)$
410 $r(\text{CF}_2)$		490
	430 $r(\text{CF}_2)$	470 $w(\text{CF}_2)$
	400 $r(\text{CF}_2)$	445 $r(\text{CF}_2) + r(\text{CH}_2)$
355 $t(\text{CF}_2) + r(\text{CF}_2)$	348 $t(\text{CF}_2) + r(\text{CF}_2)$	
287 $t(\text{CF}_2) + w(\text{CF}_2)$	300 $t(\text{CF}_2) + w(\text{CF}_2)$	

^aThe symbols ν_a and ν_s represent antisymmetric and symmetric stretching modes, respectively. δ , r , w , and t represent bending, rocking, wagging, and twisting modes, respectively.

not suitable for technological applications. We note that, as shown in Figures 5 and 6, among all micrographs of PVDF filled with graphitic materials, the PVDF/GO is the only one that has no apparent porosity.

The DSC thermograms of pure PVDF and PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic materials (GO, MWCNT, PG, and soot) are displayed in Figure 8 for the

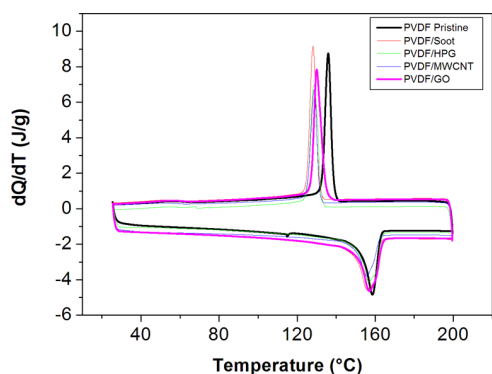


Figure 8. DSC thermograms of pure PVDF and PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic materials (GO, MWCNT, PG, and soot) for the second thermal run. Two complete cycles were made for each sample, between 25 and 200 °C, at 10 °C/min heating and cooling rates.

second thermal run (two complete cycles were made for each sample, between 25 and 200 °C, at 10 °C/min heating and cooling rates). Note that the thermograms of the pure ferroelectric copolymer show one anomaly on heating corresponding to the melting of crystallites. The anomaly on cooling corresponds to the crystallites recrystallization. The temperature of crystallization (T_M) and the corresponding melting latent heat (L_M) are displayed in Table 2. The addition

Table 2. Temperature of Crystallization (T_M) and Melting Latent Heat (L_M) Taken from Figure 8 for Pure PVDF and PVDF-Based Nanocomposites Filled with 1.88 wt % Graphitic Materials (GO, MWCNT, PG, and Soot)

	PVDF	PVDF/ GO	PVDF/ PG	PVDF/ MWCNT	PVDF/ soot
melting latent heat (J/g)	44.1	39.57	30.28	28.8	34.4
melting temperature (°C)	160.0	159.3	150.8	155.7	155.9

of graphitic materials on the PVDF polymeric matrix leads to a decrease in both T_M and L_M . Taking into account that L_M is proportional to the crystalline volume fraction, we see that this addition accounts for a decrease of the degree of order in the crystalline cells and a reduction in the crystallite sizes. The data in Table 2 reveal that filling PVDF with graphene oxide has practically no effect on the crystallization temperature (160.0 °C against 159.3 °C). Also, GO is the one among the graphitic materials that provokes the lower decrease in L_M and, consequently, in the crystalline fraction.

Once it is reported that one monolayer of graphene absorbs $\approx 2.3\%$ of incident white (visible) light, we may now check if the addition of a small amount of graphene oxide into the PVDF matrix changes its transparency in the ultraviolet–visible spectral region by collecting the optical absorbance spectra of the nanocomposites. These spectra are shown in Figure 9. We

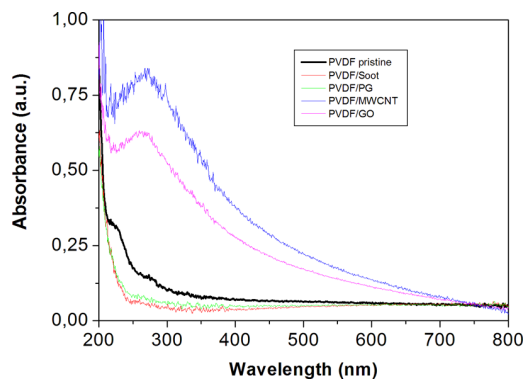


Figure 9. UV–vis absorbance spectra of pure PVDF and PVDF-based nanocomposites filled with 1.88 wt % graphitic materials (GO, MWCNT, PG, and soot) for wavelengths ranging from 200 to 800 nm.

see that the addition of pyrolytic graphite and soot makes practically no changes in the absorbance spectrum of PVDF above 400 nm. However, from 240 to 400 nm, the nanocomposites decrease the original optical absorbance. Interestingly, the addition of GO increases the absorbance in the 400–700 nm, which is the visible region, in agreement with the data reported by Nair et al.⁶ The wide absorption peak at 250 nm is a sum of the graphene oxide absorption at 230 nm and the doublet of conjugated C=C bonds (223 nm) and triplet (274 nm) of PVDF. The spectrum of PVDF/MWCNT is very similar to the GO spectrum. MWCNT also has an absorption peak at 230 nm.

Finally, we discuss the estimation of radio-induced damages in PVDF/GO nanocomposites, filled with 1.88 wt % GO, provoked by exposure to high doses of ionizing radiation beams. This issue is directly linked to the economic practical aspects involved in the life cycle of safety instruments and radiopaque fabrics used for protection against X-ray radiation. The defects induced by ionizing radiation in macromolecules are well-known to be cumulative for successive radiation exposures. In this context, PVDF homopolymer is one of the most radiation resistant polymers commercially available. Its radiation stability is reported to be maintained for γ doses as high as 1000 kGy.³⁹ In the case of PVDF membranes, its integrity is reported to be unaltered until 50 MRad (500 kGy).⁴⁰

In order to obtain preliminary information about the radio-resistance of PVDF/GO nanocomposites, we have irradiated pure PVDF and PVDF/GO samples with increased γ doses until 1000 kGy and evaluated the associated radio-damage by FTIR spectrometry. The FTIR spectra for samples irradiated with 1000 kGy are displayed in Figure 10 for wavenumbers ranging from 1500 to 1950 cm^{-1} . The wide absorption peak observed at 1730 cm^{-1} in the irradiated PVDF spectrum is attributed to the sum of the radio-induced peaks at 1715 cm^{-1} (C=C stretching), 1730 cm^{-1} (C=O dimer stretch), and 1754 cm^{-1} (C=C stretching), and the peak at 1853 cm^{-1} is attributed to stretch of C=O bonds.⁴¹ The wide peak observed in the PVDF/GO spectrum is attributed to graphene oxide. We remark that the radio-induced peaks present in the irradiated PVDF spectrum are not present in the PVDF/GO spectrum. This result means that the GO structures are resistant to the radiation dose applied (1000 kGy) and, more importantly, their presence in the polymeric matrix improves the radiation-resistance of PVDF by preventing radio-oxidation and the

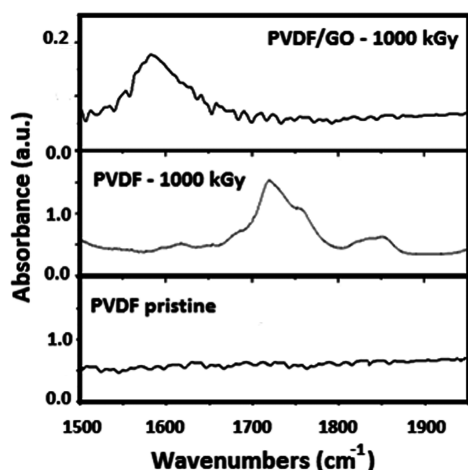


Figure 10. FTIR spectra of γ -irradiated (1000 kGy) samples of PVDF/GO nanocomposite (upper) and pure PVDF (bottom).

formation of C=C bonds. We believe that this phenomenon is a preliminary indication that the PVDF/GO nanocomposite maintains the original radiation integrity of PVDF homopolymer until 1000 kGy or even more. However, we think that a complete structural integrity test should be performed to confirm this conclusion.

4. CONCLUSIONS

We have demonstrated the increased X-ray attenuation efficiency of graphene-based nanocomposites. For 6.9 keV photons, the mass attenuation coefficient value measured for PVDF/GO nanocomposite filled with 1.88 wt % GO was found to be four times higher than that encountered for nanocomposites made of PVDF filled with 1.88 wt % functionalized graphene oxides, pyrolytic graphite, multiwalled carbon nanotubes, and amorphous carbon (soot). The mechanisms of these observations are not clear and need further elucidation. The mass attenuation coefficients were measured for X-ray photons with 6.9, 8.1, 17.5, and 22.1 keV, respectively. The enhanced attenuation appears in the region where photoelectric absorption starts to predominate against coherent and incoherent scattering, toward lower energies. FTIR data reveal that all nanocomposites studied are in the ferroelectric β -phase of PVDF. After irradiation with 1.0 MGy of γ dose, it was demonstrated that the addition of graphene oxide to the PVDF matrix improves its radiation resistance by preventing radio-oxidation and the formation of C=C bonds. Lightweight, very thin, and highly efficient PVDF/GO radiopaque films can be now manufactured, aiming to minimize patient skin injuries in high-dose interventional radiology procedures.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: farialo@cdtn.br. Tel.: 55 31 30693128.

ORCID

Luiz O. Faria: 0000-0003-2523-8640

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian government agencies Conselho Nacional de Pesquisa

e Desenvolvimento (CNPq) and Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

■ REFERENCES

- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (2) Cheng, Q. F.; Wang, J. P.; Wen, J. J.; Liu, C. H.; Jiang, K. L.; Li, Q. Q.; Fan, S. S. Carbon nanotube/epoxy composites fabricated by resin transfer molding. *Carbon* **2010**, *48*, 260.
- (3) Fang, M.; Wang, K.; Lu, H.; Yang, Y.; Nutt, S. Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1982.
- (4) Chen, J.; Yao, B.; Li, C.; Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon* **2013**, *64*, 225.
- (5) Li, Z.; Chen, L.; Meng, S.; Guo, L.; Huang, J.; Liu, Y.; Wang, W.; Chen, X. Field and temperature dependence of intrinsic diamagnetism in graphene: Theory and experiment. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2015**, *91* (9), 094429.
- (6) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M. R.; Geim, A. K. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* **2008**, *320*, 1308.
- (7) Rubrice, K.; Castel, X.; Himdi, M.; Parneix, P. Dielectric Characteristics and Microwave Absorption of Graphene Composite Materials. *Materials* **2016**, *9*, 825.
- (8) Kuilla, T.; Bhadra, S.; Yao, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H. Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 1350.
- (9) Miller, D. L.; Balter, S.; Cole, E. P.; Lu, T. H.; Schueler, B. A.; Geisinger, M.; Berenstein, A.; Albert, R.; Georgia, J. G.; Noonan, P. T.; Cardella, J. F.; George, J. S.; Russell, E. J.; Malisch, T. W.; Vogelzang, R. L.; Miller, G. L., III; Anderson, J. Radiation Doses in Interventional Radiology Procedures: The RAD-IR Study Part I: Overall Measures of Dose. *J. Vasc. Interv. Radiology* **2003**, *14*, 711.
- (10) Brambilla, M.; Marano, G.; Dominiotto, M.; Cotroneo, A. R.; Carriero, A. Patient radiation doses and references levels in interventional radiology. *Radiol. Med.* **2004**, *107* (4), 408.
- (11) Fujimori, T.; Tsuruoka, S.; Fugetsu, B.; Maruyama, S.; Tanioka, A.; Terrones, M.; Dresselhaus, M. S.; Endo, M.; Kaneko, K. Enhanced X-Ray Shielding Effects of Carbon nanotubes. *Mater. Express* **2011**, *1* (4), 273.
- (12) Fujikawa, T.; Arai, H. Theory of phonon effects on photoemission spectra. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *174*, 85.
- (13) Fujikawa, T. New developments in theory of X-ray photoemission from solids. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2009**, *173*, 51.
- (14) Sawada, K.; Murakami, S.; Nagaosa, N. Dynamical diffraction theory for wave packet propagation in deformed crystals. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 154802.
- (15) Zhang, B.; Wang, Y.; Zhai, G. Biomedical applications of the graphene-based materials. *Mater. Sci. Eng., C* **2016**, *61*, 953.
- (16) Armstrong, G. An introduction to polymer nanocomposites. *Eur. J. Phys.* **2015**, *36*, 063001.
- (17) Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *J. Compos. Mater.* **2006**, *40* (17), 1511.
- (18) Camargo, P. H. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. Nanocomposites: Synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mater. Res.* **2009**, *12* (1), 1.
- (19) Nambiar, S.; Yeow, J. T. W. Polymer-Composite Materials for Radiation Protection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 5717.
- (20) Fontainha, C. C. P.; Baptista-Neto, A. T.; Santos, A. P.; Faria, L. O. P(VDF-TrFE)/ZrO₂ Polymer-Composites for X-ray Shielding. *Mater. Res.* **2016**, *19*, 426.
- (21) Li, Z.; Chen, S.; Nambiar, S.; Sun, Y.; Zhang, M.; Zheng, W.; Yeow, J. T. W. PMMA/MWCNT nanocomposite for proton radiation shielding applications. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 234001.
- (22) Lovinger, A. J. Ferroelectric Polymers. *Science* **1983**, *220* (4602), 1115.

(23) Prateek; Thakur, V. K.; Gupta, R. K. Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4260.

(24) Al-Saygh, A.; Ponnamma, D.; AlMaadeed, M. A.; Vijayan, P.; Karim, A.; Hassan, M. K. Flexible Pressure Sensor Based on PVDF Nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide-Titania Hybrid Nanolayers. *Polymers* **2017**, *9*, 33.

(25) Tsonos, C.; Pandis, C.; Soin, N.; Sakellari, D.; Myrovali, E.; Kripotou, S.; Kanapitsas, A.; Siores, E. Multifunctional nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) reinforced by carbon nanotubes and magnetite nanoparticles. *eXPRESS Polym. Lett.* **2015**, *9* (12), 1104.

(26) Ataur Rahman, Md.; Chung, G. Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties. *J. Alloys Compd.* **2013**, *581*, 724.

(27) Ataur Rahman, Md.; Lee, B.; Phan, D.; Chung, G. Fabrication and characterization of highly efficient flexible energy harvesters using PVDF-graphene nanocomposites. *Smart Mater. Struct.* **2013**, *22* (8), 085017.

(28) Jang, J. W.; Min, B. G.; Yeum, J. H.; Jeong, Y. G. Structures and physical properties of graphene/PVDF nanocomposite films prepared by solution-mixing and melt-compression. *Fibers Polym.* **2013**, *14*, 1332.

(29) Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **2010**, *4* (8), 4806.

(30) Hubbel, J. H.; Seltzer, M. Table of X-ray mass attenuation coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements $Z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest. NIST Standard Database 126; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2004.

(31) Bludov, Y. V.; Peres, N. M. R.; Vasilevskiy, M. I. Unusual reflection of electromagnetic radiation from a stack of graphene layers at oblique incidence. *J. Opt.* **2013**, *15*, 114004.

(32) Yoon, D.; Son, Y.-W.; Cheong, H. Negative Thermal Expansion Coefficient of Graphene Measured by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3227.

(33) Ma, W.; Zhang, J.; Wang, X. Effect of Initial Polymer Concentration on the Crystallization of Poly (Vinylidene Fluoride)/Poly (Methyl Methacrylate) Blend from Solution Casting. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* **2008**, *47*, 139.

(34) Gregorio, R., Jr.; Marcelo, C. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1994**, *32*, 859.

(35) Gelfandbein, V.; Perlman, M. M. Substrate effects on crystallization of polyvinylidene fluoride from solution. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 3183.

(36) Gahlot, S.; Kulshrestha, V.; Agarwal, G.; Jha, P. K. Synthesis and Characterization of PVA/GO Nanocomposite Films. *Macromol. Symp.* **2015**, *357*, 173.

(37) Martins, P.; Caparros, C.; Goncalves, R.; Martins, P. M.; Benelmekki, M.; Botelho, G.; Lanceros-Mendez, S. Role of Nanoparticle Surface Charge on the Nucleation of the Electroactive β -Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites for Sensor and Actuator Applications. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15790.

(38) Layek, R. K.; Samanta, S.; Chatterjee, D. P.; Nandi, A. K. Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)-functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: Piezoelectric β polymorph formation. *Polymer* **2010**, *51*, 5846.

(39) Nordion Inc. Gamma Compatible Materials. Reference Guide, Printed in Canada. PCCS 121D, 2011.

(40) Mohapatra, P. K.; Raut, D. R.; Shah, J. G.; Bhardwaj, Y. K. Studies on the Radiation Stability of Several Polymeric Flat Sheets used for Actinide Ion Separation from Radioactive Feeds. *J. Membr. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 157.

(41) Boullier, I.; Esnouf, S.; Le Moël, A. Radiooxidation of fluoropolymers: identification of oxidation products. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1509.

ANEXO B – Artigo publicado #2



Investigation of polymer-based BaO and rGO nanocomposites for application in low energy X-ray attenuation

L. A. Silva^a; A. S. M. Batista^b, J. P. Nascimento^c, C. A. Furtado^c; L. O. Faria^c

^a*Departamento de Engenharia Nuclear – UFMG/Av. Antônio Carlos, 6627, 31.270 – 970 Belo Horizonte, MG*

^b*Departamento de Anatomia e Imagem – UFMG/Av. Alfredo Balena, 190, 30.130 – 100 Belo Horizonte, MG*

^c*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/ Av. Antonio Carlos 6627, 31.270-901 Belo Horizonte, MG*

lasfisica@gmail.com

ABSTRACT

Polymeric materials can serve as a matrix for the dispersion of nanomaterials with good attenuation features, resulting in lightweight, conformable, flexible, lead-free and easy-to-process materials. Thus, some well-known radiation shielding materials could be used in low proportion as a filler, for the formation of new materials. On the other hand, nanostructured carbon materials, such as graphene oxide (GO) have been reported recently to show enhanced attenuation properties. For the present work, poly(vinylidene fluoride) [PVDF] homopolymers and its fluorinated copolymers were filled with metallic oxides and nanosized reduced graphene oxides (rGO) in order to produce nanocomposites with increased low energy X-ray attenuation efficiency. This work aims to investigate the X-ray shielding features of multilayered PVDF/rGO and P(VDF-TrFE)/BaO composites. PVDF/rGO overlapped with P(VDF-TrFE)/BaO thin films were sandwiched between two layers of kapton films of different thickness. The linear attenuation coefficients were measured for monochromatic X-ray photons with energy of 8.1 keV. The samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), Ultraviolet–visible (UV-vis) and Fourier-Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. The linear attenuation coefficient of the multilayered sample was evaluated and compared with the linear attenuation of the individual constituents. It was observed an increase in the attenuation coefficient of the overlapping samples. It is demonstrated that thin films of rGO nanocomposite with thickness of only 0.32 mm can attenuate up to 50% of X-ray beams with energy of 8.1 keV, justifying further investigation of these nanocomposites as X-ray or gamma radiation attenuators.

Keywords: BaO, rGO nanocomposites, X-ray Attenuation.

1. INTRODUCTION

The poly(vinylidene fluoride) [PVDF] homopolymer has a semi-crystalline structure. Each chain is formed by the repetition of $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$ monomers. In one of its possible five crystalline phases, the beta-phase, it presents significant ferroelectricity compared to other ferroelectric polymers, which provide technological applications as transducers, actuators and artificial muscles [1]. On the other hand, the PVDF ferroelectric properties are also observed in one of its fluorinated copolymers, the P(VDF-TrFe) copolymer, for TrFE contents ranging from 18% to 63%. It undergoes a structural phase transition ferro-to-paraelectric phase at temperatures ranging from 52 °C to 80°C, respectively. The great difference in the degree of crystallinity observed in both PVDF and P(VDF-TrFe) is attributed to the different processes of obtaining samples [2].

One of the promising future applications of polymer-based nanocomposites is in the field of X-ray attenuation, such as interventional radiology procedures and aerospace industry. Polymeric compounds filled with metal oxides and reinforced with graphitic materials have presented promising results regarding shielding and attenuation for both cosmic and X-ray radiations. [3], [4], [5] In this context, an enhanced X-ray absorption effect of CNTs was reported by Fujimore et al. (2011) [5], when compared with highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). They have demonstrated that CNT-coated fabrics could efficiently absorb 17.5 keV X-ray photons by using polyester fibers filled with 2.5 wt% of ZrO_2 and coated with 8.0 wt% of multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs). On the other hand, the main graphitic material that has attracted both academic and industrial interest is graphene because it can produce significant improvement in nanocomposite properties, at very low filler contents. We remark that CNTs can be thought of as a graphene sheet (a hexagonal lattice of carbon) rolled into a cylinder. Thus, it is believed that graphene sheets should also present enhanced X-ray attenuation features like CNTs. In fact, recently, Viegas et al. (2017) [6] reported an enhanced X-ray attenuation efficiency for PVDF/GO nanocomposites when filled with only 1.88 wt% of graphene oxide nanosheets. The mass attenuation coefficient was found to be four times higher than that encountered for nanocomposites made of PVDF filled with 1.88 wt % of other graphitic materials. Graphene Oxide, which is chemically similar to graphene, is formed by hexagonal lattice, two-dimensional carbon monolayer in atomic-scale, and can be functionalized with epoxy, hydroxyl, carboxylic and carbonyl groups. It is generally prepared by the oxidation of graphite flakes, giving OG characteristics of hydrophilicity, better dispersion features and compatibility with various

polymer matrices. Reduced graphene oxide (rGO) has a lower amount of oxygen groups on the graphene surface, making it structurally more similar to graphene. The main routes of obtaining the reduced graphene oxide (rGO) frequently reported are the thermal and chemical reductions [7]. The attenuating characteristics presented by graphene and its oxides such as absorption of electromagnetic radiation (white light) [8], shielding in the microwave region [9] and improvement of composite properties with low fill percentage (< 2% filler) make graphene oxide and reduced graphene oxide excellent candidates for diverse applications as well as the graphene itself. [10-13].

The addition of nucleating agents in non-polar alpha phase of PVDF, such as graphitic materials (carbon nanotubes, graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide) or metal oxides with attenuation features (barium oxide, bismuth, lead oxide) [14-15] can induce the formation of the ferroelectric beta phase. A common way to produce PVDF-based composites is to solve PVDF pellets in a solvent. After dissolution, graphitic or metal oxides materials, also dispersed into a solvent, is added to the solution [13,16].

In this work, we have used a metallic oxide with excellent attenuation efficiency for low energy X-ray: the barium oxide. According to the values provided by *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2017) [17], it has the highest mass attenuation coefficient for X-ray energies around 8.1 keV when compared to other metallic-based attenuators such as Pb, Bi and W. On the other hand, it is well known that polymer composites reinforced with graphitic materials have also presented extremely satisfactory results for radiation shielding and attenuation in both cosmic and high-energy X-ray radiation (100 keV to 1.16 MeV) [18], [19]. The properties of PVDF-graphene nanocomposites have been also explored for applications in several specific fields [20-23]. In order to perform this investigation, PVDF/rGO nanocomposites, filled with 1.9, 4.0, 6.0 and 8.0 % of rGO, overlapped with P(VDF-TrFE)/BaO thin films were sandwiched between two layers of kapton® films. The kapton layers were used just to provide structural stiffness for the proof samples. The linear attenuation coefficients of the multilayered samples were evaluated and compared to the linear attenuation of the individual constituents, for monochromatic 8.1 keV X-ray photons.

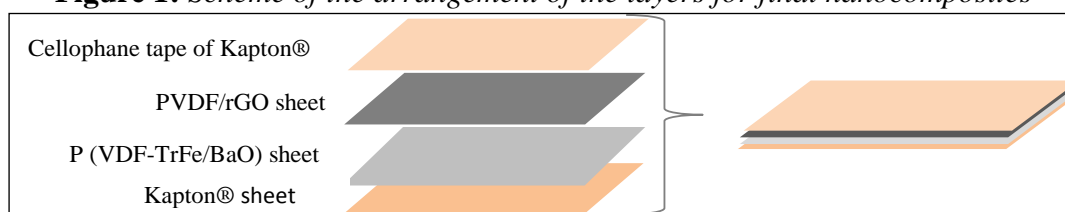
2. MATERIALS AND METHODS

The dispersion of rGO occurred in aqueous medium (pH 12, 0.8 mg/mL) by sonication in a Sonics Vibracell VCX 500, with 750 W – 20 kHz, for 30 min. The PVDF/rGO nanocomposite films were prepared dissolving (0,03g/mL) of PVDF, with molecular weight of 180.000 Mw, in a solvent formed by *n,n*-dimethylacetamide (DMAC) and 1 wt % of acetic anhydride at 60 °C. The PVDF were supplied by Sigma Aldrich. The rGO was also supplied by Aldrich with Product Number: 777684.

After dissolution of PVDF, dispersed rGO was added to the solution in proportions of 1.9%, 4%, 6% and 8% relative to the weight of PVDF. After solvent evaporation, PVDF/rGO films of c.a. 25 µm thick and cut with area of 9.63 cm² were produced.

P(VDF-TrFe)/BaO composites were prepared by dissolving small quantities of P(VDF-TrFE) using the same methodology used to dissolve PVDF. After dissolution, 8% of BaO was added to the solution. After solvent evaporation, P(VDF-TrFE)/BaO films of c.a. 64 µm were produced.

Figure 1: Scheme of the arrangement of the layers for final nanocomposites



For radiation shielding characterization, PVDF/rGO nanocomposites filled with 1.9, 4.0, 6.0 and 8.0% of rGO, overlapped with P(VDF-TrFE)/BaO thin films, were sandwiched between two layers of kapton® films, following the scheme shown in Figure 1. The multilayered samples were exposed to an incident monochromatic X-ray beam from the Rigaku diffractometer. In order to generate a monochromatic incident X-ray beam, a monochromatic X-ray was first directed to a single crystal of Si (111). The constructive diffraction from K_α lines of Cu (E = 8.1 keV) X-ray beams was obtained at 2θ approximately equal to 26.60°. The samples were individually positioned in the path of the radiation beam, near the detector.

The attenuation analysis of each sample was performed following the well-known Beer-Lambert law

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (1)$$

where I_0 and I are the X-ray intensities of the incident and transmitted beams, x is the sample thickness (in cm) and μ is the linear attenuation coefficient (in cm^{-1}). The percentual attenuation of an X-rays beam is expressed as

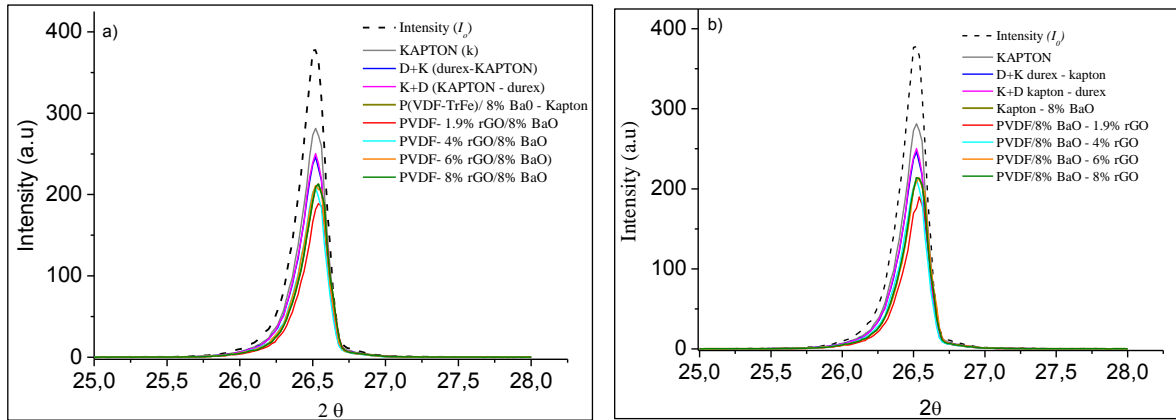
$$At\% = (1 - I/I_0) \times 100 \quad (2)$$

The nanocomposite characterization was performed by Fourier-Transform Infrared (FTIR) and Ultraviolet–visible (UV–Vis) Spectroscopy techniques and also by Scanning Electron Microscopy (SEM). The FTIR spectra were collected by a Bomem 100 spectrometer in the transmission mode by directly exposing the films to the FTIR beam, for wavenumbers ranging from 200 to 4000 cm^{-1} . The beam was always focused in the center of each film sample. UV–Vis spectra were taken in a Shimadzu UV- 2401 PC spectrometer, for wavelengths ranging from 190 to 900 nm. SEM micrographs were taken in a Sigma VP field emission scanning electron microscope (Zeiss).

3. RESULTS AND DISCUSSION

We started the shielding characterization of the multilayered nanocomposites made of PVDF/rGO and P(VDF-TrFE)/BaO remarking that they may have different linear attenuation coefficients when irradiated with monoenergetic photons of the same energy, once they have different polymeric matrix and fillers. Also, the behavior of the linear attenuation coefficients as a function of the photon energy with energies ranging from 0.001 keV to 20 MeV may be different. This is due to the nature of the interaction of electromagnetic radiation with matter, which involves photoelectric absorption, coherent scattering, incoherent scattering and pair production effects. Thus, for a given monoenergetic photon, the total attenuation of the multilayered samples produced in this work will depend on which nanocomposite the X-ray radiation first interacts. In order to observe this influence, we have irradiated each multilayered sample with the X-ray beam directed first to one side and, subsequently, to the opposite side. The results are presented in Figure 2 that shows the counting spectra measured by the Diffractometer detector at 2θ approximately equal to 26.60° . In Figure 2(a), the X-ray beam first crosses the PVDF/rGO nanocomposite and in Figure 2(b) it crosses first the P(VDF-TrFE)/BaO composite.

Figure 2: The X-ray spectra taken for each component of the multilayered sample and also to PVDF/rGO nanocomposites. The X-ray beam intensity measured without any sample corresponds to I_0 in equation (1). The X-ray beam is directed to a) the layer $x\%rGO - BaO$ and b) the layer $BaO - x\%rGO$.



As it can be seen, the spectra are quite similar, meaning that the above mentioned effect can be neglected at this energy, i.e. 8.1 keV. In this Figure, the X-ray beam intensity measured without any sample corresponds to I_0 in equation (1). The other spectra were taken for each kapton component of the multilayered sample and also to PVDF/rGO nanocomposites with 1.9, 4, 6 and 8% of rGO. The peak heights reveal little difference between I_0 and I (transmitted beam), for all samples. The multilayered sample with P(VDF-TrFE)/BaO and PVDF/rGO with 1.9% of rGO presented the larger radiation attenuation among the multilayered samples.

By using the equation (1) it is possible to calculate the attenuation percentages and also their respective linear attenuation coefficients (μ) for both sides of incidence of the X-ray beam. These data are shown in Table 1. Comparing the attenuation features for both directions of the X-ray beam, we see again that there is practically no differences. The X-ray attenuation obtained by the sample with P(VDF-TrFE)/BaO and PVDF/rGO with 1.9% of rGO is around 50%. For this sample, the total thickness, including the Kapton films, is 0.0326 cm. This is then the effective half value layer (HVL) for the multilayered sample. The corresponding linear attenuation coefficient is 21.29 cm^{-1} . For comparison purposes, the HVL for aluminum at this same energy is 0.0051 cm. It is also interesting to observe, in Table 1, the improvement around 7% in the X-ray attenuation provoked by the addition of the PVDF/1.9% rGO nanocomposite, which is only 26 μm thick, in the multilayered sample.

Table 1: Attenuation percentages and their respective linear attenuation coefficients (μ) derived from Fig.2 by using equation (1).

Layers Samples with X% rGO	$\mu_{\text{rGO-BaO}}$ (cm^{-1})	$\mu_{\text{BaO-rGO}}$ (cm^{-1})	AT(%) _{rGO-BaO}	AT(%) _{BaO-rGO}
P(VDF-TrFe)/BaO	22.70	22.65	43.13	43.05
PVDF/1.9%rGO	21.29	21.13	50.06	49.78
PVDF/8%BaO				
PVDF/4.0%rGO	22.87	22.26	44.89	44.01
PVDF/8%BaO				
PVDF/6.0%rGO	22.23	22.22	44.15	43.57
PVDF/8%BaO				
PVDF/8.0%rGO	21.28	21.16	43.59	43.40
PVDF/8%BaO				

Figure 3 shows the mass attenuation coefficients as a function of photon energy for BaO, rGO and PVDF, obtained by using the NIST database simulation. We can notice that the metal oxides present the same attenuation coefficient in the X-ray region between 5.0 and 10.0 keV (panel a); in the energy range around 8.9 keV, the PVDF matrix presents higher attenuation coefficient that potentializes the attenuation properties of the nanocomposite reinforced with rGO (panels b and c).

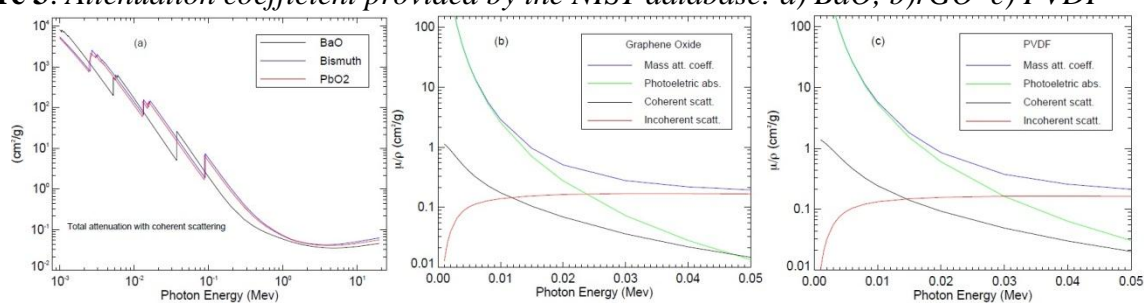
Figure 3: Attenuation coefficient provided by the NIST database: a) BaO, b) rGO c) PVDF

Figure 4 displays the FTIR spectra of all nanocomposite samples, for wavenumbers ranging from 250 to 900 cm^{-1} (a) and for wavenumbers ranging from 1400 to 1900 cm^{-1} , just for PVDF/rGO nanocomposites (b). The absorption bands shown in Figure 4(a) are very important because they allow us to check the crystallographic phase of the PVDF homopolymer matrix. There are seven vibrational modes between 552 and 813 cm^{-1} that are active in the α and/or γ phases but are not

active in the β -PVDF. [6] Most of these vibrational modes are bending (δ -mode) or rocking (r-mode) of CF_2 and CH_2 molecules. In Figure 4(a) we see that these absorbance peaks are not present in this spectral range, for all spectra for PVDF/rGO nanocomposites,. This result means that all PVDF/rGO nanocomposite samples are mostly in the β -ferroelectric phase of PVDF. We remark that the β -ferroelectric phase is the one with many technological applications, as for instance in sensors and transducers and that this phenomenon was also seen by Viegas et al. (2017) [6], in PVDF/GO nanocomposites filled with 1.9% of graphene oxide nanosheets. In Figure 4(b), the main information revealed is concerned to the increasing absorption intensities at 1587 cm^{-1} , for increasing amounts of reduced graphene oxide in the nanocomposites. This wide peak is well known to be originated by the stretching vibration of C=O bonds. It is a clear indication of the presence of rGO nanosheets in the nanocomposites. The absorbance intensities at 1587 cm^{-1} are 0.277, 0.420, 0.450 and 0.647, for nanocomposites filled with 1.9, 4.0, 6.0 and 8.0 % of rGO, respectively. It is very important to remark that this vibrational mode is reported in literature to be also active in Raman shift spectra at 1587 cm^{-1} , being attributed to the G band of graphene oxide [24]. Back to Fig. 4(b), the absorption intensities observed for nanocomposites filled with 4.0% and 6.0 % of rGO are very close, i.e., 0.42 and 0.45, when compared to the other nanocomposites..

Figure 4: FTIR spectra for P(VDF-TrFe)/BaO and PVDF/x% rGO ($x=1.9, 4, 6$ and 8 nanocomposites), for wavenumbers ranging from 900 to 300 cm^{-1} (a) and for wavenumbers ranging from 1400 to 1900 cm^{-1} , just for PVDF/rGO nanocomposites (b).

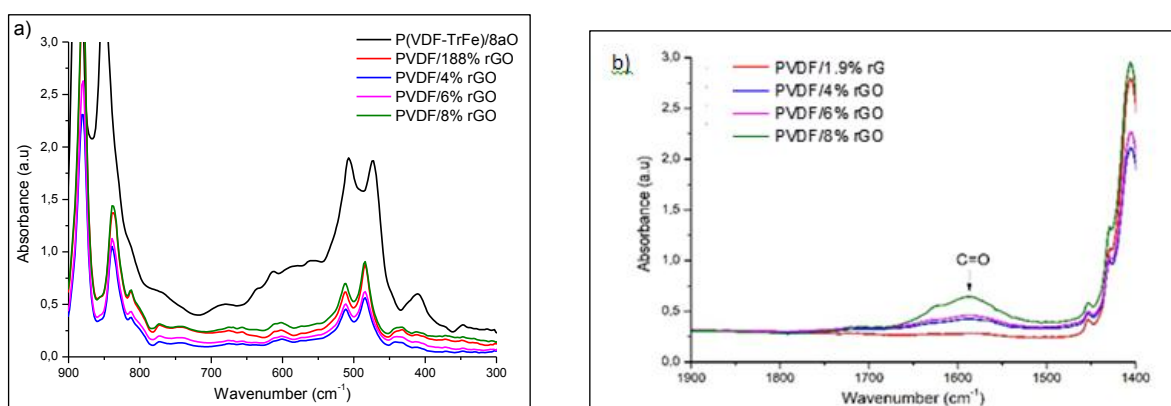
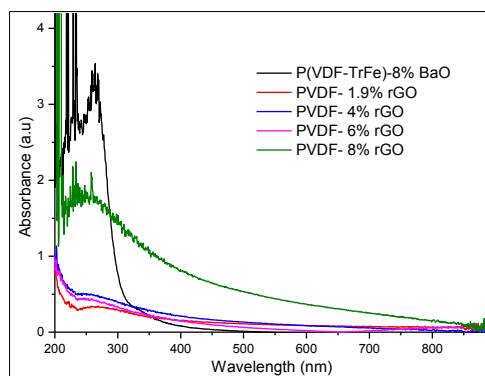


Figure 5 displays the UV-Vis spectra for P(VDF-TrFE)/BaO composites and PVDF/rGO nanocomposites filled with 1.9, 4, 6 and 8% of rGO. The huge absorption band seen at 270 nm in the P(VDF-TrFE)/BaO spectrum is characteristic of BaO. In the PVDF/rGO filled with 8% of rGO spectrum is possible to see a large band absorption at 270 nm.

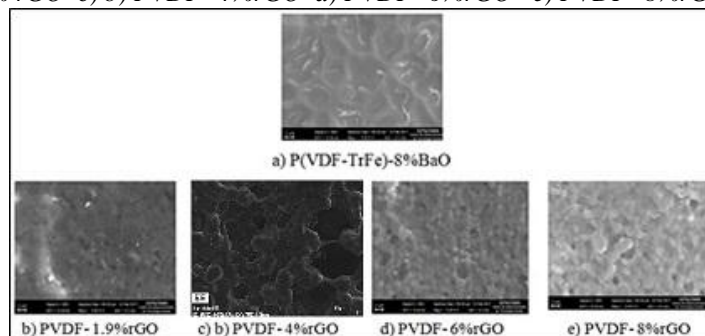
Figure 5: UV-Vis spectra for P(VDF-TrFe)/BaO and PVDF/x% rGO ($x=1.9, 4, 6$ and 8) for wavelength ranging from 190 to 900 nm.



This band is characteristic of the $\pi - \pi^*$ transition of reduced graphene oxide. However, these bands are less intense and very closed in the spectra of the nanocomposites filled with 4.0% and 6.0% of rGO. We think that this result indicates problems with the dispersion of rGO in the PVDF matrix, leading to a poor reproducibility in the production of the nanocomposites. We remark that closed values of absorbance intensities at 1587 cm^{-1} , which are attributed to C=O vibrational stretching, are also observed in the FTIR spectra of the nanocomposites filled with 4.0% and 6.0% of rGO Fig. 4 (b). Thus, we see that the UV-Vis and FTIR data, with respect to the amount of rGO aggregated in these compositions, are in agreement.

SEM micrographs analysis were performed in PVDF nanocomposites filled with 1.9, 4, 6 and 8% of rGO. Figure 6 shows that amount of rGO in the PVDF matrix has fundamental influence in the formation of larger crystalline structures, modifying the mechanism of the crystalline component and the crystallization spherulite kinetics.

Figure 6: Micrographs of pure and non-irradiated PVDF in a $2 \mu\text{m}$ scale: a) P(VDF-TrFe)-8%BaO, b) PVDF- 1.9% rGO c) PVDF- 4%rGO d) PVDF- 6%rGO e) PVDF- 8%rGO.

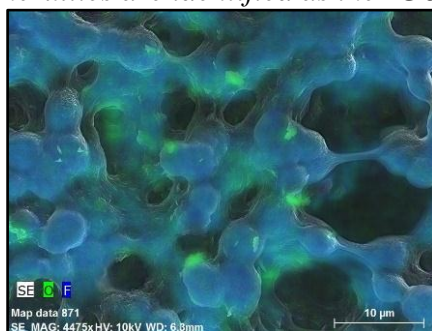


In the Figure 6, it is possible to observe spherical aggregates of lamellar crystallites, at least for nanocomposites filled with 4.0, 6.0 and 8.0% of rGO. These big crystalline structures are character-

istic of PVDF crystalline homopolymers. This behavior has also been reported by VIEGAS [6] and GAHLOT [25].

In fact, in Figure 7, which displays the SEM-EDS Micrograph PVDF/rGO nanocomposite filled with 4.0% of rGO. In this EDS micrograph, the Oxygen atoms are identified with green color while Fluorine atoms appears in blue color. The smaller green structures among the spherulites are identified as the rGO structures. It is possible to see that the rGO nanosheet agglomerates are accommodated on the surface of PVDF spherulites or on the amorphous ligation between two adjacent crystalline spherulites.

Figura 7: SEM-EDS Micrograph of PVDF/rGO nanocomposite filled with 4.0% of rGO. The oxygen atoms are identified with green color while Fluorine atoms appears in blue color. The spherical structures are attributed to the PVDF spherulitic aggregates of lamellar crystallites. The smaller green structures among the spherulites are identified as the rGO structures.



The MEV-EDS micrograph allows the evaluation of amount of atoms of chemical elements present in the examined area. In Figure 7 we evaluated the amount of oxygen and fluorine elements, in order to allow us an estimation of the real amount of rGO material that is aggregated to the nanocomposite. Once the reduced graphene oxide is made by exfoliating the bulk graphite oxide, its nanosheets are linked to C=O and OH bonds. Typically, each nanosheet has 30% of oxygen atoms and 70% of carbon atoms. Thus, the amount of Oxygen atoms evaluated by EDS probe should give us a good estimation. In table 2, we present the percentual amount of Oxygen, related to the sum of Fluorine, Carbon and Oxygen, for the nanocomposites filled with 1.9, 4.0, 6.0 and 8.0%. In this Table, for comparison purposes, we also show the initial amount of rGO (in mg), the intensities of C=O absorption peaks at 1587 cm^{-1} , obtained from FTIR data from Figure 4(b), and UV-Vis absorption intensities (Figure 5). The initial amount of PVDF homopolymer, for all composites, was 50 mg. We see that the amount of Oxygen atoms present in the micrograph area of Figure 7, starting with 3.58% for nanocomposites with 1.9 of rGO, has a huge increase to 6.38% for the sample with

4.0% of rGO. A similar behavior is seen for the equivalent FTIR data, which increases from 0.277 to 0.420, and UV-Vis, which increases from 0.35 to 0.51. It means that there is an increase of 1.78 times for the percentual amount of oxygen, an increase of 1.51 times for the absorption intensities of the peak related to C=O bonds, and an increase of 1.45 times for the peak associated to rGO in the UV-Vis spectrum. When the amount of rGO is increased to 6.0%, these ratios are quite lower, i.e. 1.15 (Oxygen) against 1.05 (FTIR). Obviously, these two techniques led us to think that there is a lower amount of rGO aggregated to the sample filled with 6.0% of rGO. Interestingly, the UV-Vis data from Figure 5 reveals a similar behavior, because the absorbance intensity for the sample with 6.0% (i.e. 0.44) is even lower than that for sample with 4.0% of rGO (i.e. 0.51). For the nanocomposite with 8.0% of rGO, all techniques, except for the EDS where the measurement was lost, point out to an important increase, i.e. from 0.450 to 0.647 (FTIR) and from 0.44 to 1.80 (UV-Vis). We then conclude that the real amount of rGO structures aggregated to the PVDF matrix seems to be not uniform when compared to the initial amount of rGO used in the sample preparation. It confirms that there are problems with the dispersion of rGO in the PVDF matrix.

Table 2 – Comparison between the initial amount of rGO in the PVDF/rGO nanocomposites and the percentual amount of Oxygen atoms measured by the EDS probe (green points in Figure 7). For comparison purposes, the infrared absorption intensities at 1587 cm^{-1} (Figure 4(b)) and UV-Vis absorption intensities (Figure 5) are also shown.

% amount of rGO in PVDF/rGO	1.9 %	4.0 %	6.0 %	8.0 %
Initial Amount of rGO (mg)	0.95	2.0	3.0	4.0
Oxygen Atoms in the PVDF/rGO nanocomposites (%)	3.58	6.38	7.38	-----
C=O Intensity (1587 cm^{-1})	0.277	0.420	0.450	0.647
rGO Abs Peak (270 nm)	0.35	0.51	0.44	1.80

Finally, we may discuss about the larger X-ray attenuation of the multilayered sample with PVDF/1.9% rGO (AT = 50%) when compared to the samples filled with 4, 6 and 8 % of rGO (AT=44%). We think that this unexpected result is linked to the dispersion of graphene sheets into the PVDF matrix. We note that, Viegas et al. (2017) [6] reported investigated the X-ray attenuation features for PVDF/rGO filled with 0.5, 1.0 and 1.88% of rGO. Among these three nanocomposites, only the one with 1.88% of rGO showed good attenuation features for photons with energy bellow

22.1 keV. They attributed this behavior to the interaction of the graphene sheets with the crystalline structure of the PVDF chains. In the nanocomposites with 0.5% and 1.0%, they observed formation of crystalline spherulites in the SEM images. In the sample with 1.9% of rGO, there was no formation of spherulites. In our PVDF/rGO nanocomposites, we clearly see the formation of spherulites in the samples with 6% and 8% of rGO. Unfortunately, the SEM image for the sample with 1.9% is not sufficiently clear to determine if there are spherulites or not. However, it is quite different for others. Thus, we think that this question will remain open for future investigation.

4. CONCLUSION

The objective of this work is to investigate the X-ray shielding features of multilayered PVDF/rGO and P(VDF-TrFE)/BaO composites. PVDF/rGO overlapped with P(VDF-TrFE)/BaO thin films were sandwiched between two layers of kapton films of different thickness, in order to provide structural stiffness to the proof samples. We have demonstrated the increased X-rays attenuation efficiency of composites filled with reduced graphene oxide for 8.1 keV photons. The X-ray attenuation obtained by the sample with P(VDF-TrFE)/BaO and PVDF/rGO with 1.9% of rGO is around 50%. The corresponding linear attenuation coefficient was 21.29 cm^{-1} . The half value layer was 0.0326 cm, including the thickness of Kapton films used to provide structural stiffness. FTIR data revealed that the ferroelectric β -phase of PVDF is predominant in PVDF/OG nanocomposites samples, because of the lack of vibrational modes between 552 and 813 cm^{-1} , which is characteristic of the β -phase. The results reveal that the multilayered sample that contains overlapped PVDF/rGO and P(VDF-TrFE)/BaO films are good candidates to be further investigated for application in X-ray shielding in interventional radiology and gamma radiation shielding.

5. ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge the financial support of Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) and Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

6 - REFERENCES

- [1] GREGONO, M.; CHAVES, N. Optimization of Polymer Nanocomposite Properties, **John Wiley & Sons**, Nova Jersey, EUA ,2009

- [2] DUCROT, P.H.; DUFOUR, I.; AYELA, C. Optimization of PVDF-trfe Processing Conditions For The Fabrication Of Organic MEMS Resonators, **Nature**, 6, pp.19426, DOI: 10.1038/srep19426, 2016
- [3]. GAIER, J.R.; ET. AL. Effect of Intercalation in Graphite Epoxy Composites on the Shielding of High Energy Radiation, *NASA Technical Memorandum 107413*, **National Aeronautics and Space Administration**: Washington, D.C ,DOI: 10.1557/JMR.1998.0320, 1997
4. Nambiar, S.; Yeon, J.T. Polymer-composite materials for radiation protection, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 4, pp. 5717-5726, DOI: 10.1021/am300783d, 2012
5. FUJIMORI, T.; ET AL. Enhanced X-rays shielding effects of carbon nanotubes, **Mater Express**, v. 1, p. 273-278, DOI:10.1166/mex.2011.1043, 2011
6. VIEGAS, J.; et. al. Increased X-rays attenuation efficiency of graphene-based nanocomposite. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b0271, 2017.
7. NAIR J.; POTTS, R., ET AL. Graphene-based polymer nanocomposites, **Polymer**, v. 52, p. 5-25,. DOI:10.1016/j.polymer.2010.11.042, 2011
8. GRIGORENKO, R.; ET. AL. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, p. 320, 1308 DOI:10.1126/science.115696, DOI:10.1126/science.115696, 2008
9. RUBRICE, K.;ET AL. Dielectric Characteristics and Microwave Absorption of Graphene Composite Materials. **Materials**, 9, 825 DOI:10.3390/ma9100825, 2016.
10. COMPTON O.; Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: *Versatile Building Blocks for Carbon-Based Material*. V. 6, p. 711 - 723, 2010 <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.24292/epdf>> Last accessed: 28 Nov. 2017.

11. RAJI, M.; Influence of graphene oxide and graphene nanosheet on the properties of Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 38, DOI:10.3390/ma9100825, 2017.
12. THEMA, F.; ET.AL. Synthesis and Characterization of Grapheme Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide. **Journal of Chemistry**, . DOI: 101155/2013/150536, 2013.
13. FONTAINHA, C.; Desenvolvimento de Compósitos Poliméricos com Metais Atenuadores e Estudo da Eficiência de Atenuação da Radiação para Aplicação em Procedimentos Radiológicos. PhD thesis of Department of Nuclear Engineering of Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2016.
14. DEEPAK, A.; SHANKAR, P. Exploring the properties of lead oxide and tungsten oxide based graphene mixed nanocomposite films. **Nanosystems : Physics, Chemistry, Mathematics**,v. 7, p. 502-505, DOI:10.17586/2220-8054-2016-7-3-502-505, 2016.
15. MENG, N. ET AL. Crystallization kinetics and enhanced dielectric properties of free standing lead-free PVDF based composite films, **Polymer**,v. 121, p.88-96, 2017.
16. ACHABYA, M.; ACHABYA, E.; ET AL. Piezoelectric β -polymorph formation and properties enhancement in graphene oxide – PVDF nanocomposite films. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 7668-7677, 2012.
17. National Institute of Standards and Technology's web site. NIST. 2015.: <<http://srdata.nist.gov/gateway/gateway?dblist=0>> Last accessed: 28 Nov. 2017.
18. GAIER, J.; ET. AL. Effect of intercalation in graphite epoxy composites on the shielding of high energy radiation”; *NASA Technical Memorandum 107413* ; **National Aeronautics and Space Administration**: Washington, D.C, DOI:10.1557/JMR.1998.0320,1997.

19. NAMBIAR, S.; YEON, J. Polymer-composite materials for radiation protection. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 4, p. 5717-5726, . DOI: 10.1021/am300783d, 2012.
20. AL-SAYGH, A.; ET. AL. Flexible pressure sensor based on pvdf nanocomposites containing reduced graphene oxide-titania hybrid nanolayers. **Polymers**, v. 9, p.33, DOI:10.3390/polym90200332017.
21. RAHMAN, A.; ET. AL. Synthesis of PVDF-graphene nanocomposites and their properties. **J. Alloys Compd.**v. 581, p.724, 2013.
22. RAHMAN,A., MD.; ET.AL. Fabrication and characterization of highly efficient flexible energy harvesters using PVDF–graphene nanocomposites. **Smart Mater. Struct.** 22 (8), 085017, 2013.
23. JANG, J.; ET.AL. Structures and physical properties of graphene/PVDF nanocomposite films prepared by solution-mixing and melt-compression. **Fibers Polym**, v. 14, p.1332, 2013.
24. Gurunathan, S.; Jae Han J. W.; V., Kim, JH. Green synthesis of graphene and its cytotoxic effects in human breast cancer cells, **Int. J. of Nanomedicine**, v8, p. 1015-1027, 2013, DOI: 10.2147/IJN.S42047
25. GAHLOT, S.; KULSHRESTHA, V.; AGARWAL, G.; JHA, P. K. Synthesis and Characterization of PVA/GO Nanocomposite Films. *Macromol. Symp.* 2015, 357, 173.

ANEXO C – Artigo publicado #3



Enhancement of X-Ray Shielding Properties of PVDF/BaSO₄ Nanocomposites Filled with Graphene

Journal:	<i>MRS Advances</i>
Manuscript ID	Draft
Manuscript Type:	Regular Article
Date Submitted by the Author:	n/a
Complete List of Authors:	Silva, Liliame; Universidade Federal de Minas Gerais, Engenharia Nuclear Batista, Adriana; Universidade Federal de Minas Gerais, Anatomia e Imagem Serodre, Tiago; Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear Furtado, Clascidia; Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear Faria, Luiz; Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear,
Keywords:	graphene, composite, polymer, radiation effects

SCHOLARONE™
Manuscripts

Enhancement of X-ray Shielding Properties of PVDF/BaSO₄ Nanocomposites Filled with Graphene

Liliane A. Silva¹, Adriana M. S. Batista², Tiago Serodre³, Clascidia A. Furtado³, Luiz O. Faria³

¹Depto. Engenharia Nuclear – UFMG, Av. Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-970, Belo Horizonte, MG, Brazil

²Depto. Anatomia e Imagem, Faculdade de Medicina – UFMG, Av. Prof. Alfredo Balena, 190, CEP 30130-100, Belo Horizonte, MG, Brazil

³Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Av. Antonio Carlos 6627, CEP 31270-901, Belo Horizonte-MG, Brazil

ABSTRACT

In this work, we report evidences of the improvement of X-ray attenuation efficiency by the addition of a very small amount of Graphene Oxide (GO) in polymer-based nanocomposite. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) homopolymer and barium sulfate (BaSO₄) nanoparticles were mixed. PVDF/BaSO₄ nanocomposite was found to attenuate 9.14% of a 20 kV X-ray beam. The addition of only 4.0 wt % of GO nanosheets to the nanocomposite improved this X-Ray attenuation efficiency to 24.56%. The respective linear attenuation coefficients (μ) were 39.9 cm⁻¹ and 54.4 cm⁻¹, respectively. The X-ray attenuation gradually decreases until 6.71% and 17.62%, respectively, for the X-ray beam with higher energy (100 kV). Fourier transform infrared data revealed that, due to the lack of the bending vibration modes of CF₂ molecule at 656 cm⁻¹, 688 cm⁻¹, 723 cm⁻¹, 776 cm⁻¹ and 796 cm⁻¹, characteristics of the γ -crystalline phase of PVDF, the nanocomposites casted from solution are mostly in the β -ferroelectric phase of PVDF, besides the γ -paraelectric phase. SEM micrographs were used to evaluate the dispersion state of graphene sheets and the BaSO₄ nanoparticles into the polymeric matrix. UV-Vis spectrometry and Differential Scanning Calorimetry (DSC) were also performed in order to complement the structural analysis. The results confirm that the addition of graphene sheets in PVDF polymer-based nanocomposites enhances the X-ray shielding efficiency. The phenomenon is discussed in terms of the reported anomalous negative thermal expansion coefficient of graphene sheets

INTRODUCTION

In Interventional Radiology procedures, high radiation doses are deposited in the patient skin, increasing the probability of future skin cancer. Thus, there is a great interest in developing new radiation attenuator composites that shield part of the X-ray incident beam, aiming to minimize the patient skin injuries [1,2]. Carbon Nanotubes (NTCs) have been reported to enhance the X-ray shielding effects, for photons with energy below 17 keV [3]. The mechanisms behind this anomalous behavior cannot be interpreted by the already established X-ray absorption theory. In particular, recent studies at Nuclear Technology Developing Center [CDTN] have shown that the addition of only 1.88 wt % of Graphene Oxide into a PVDF polymer matrix increases its X-ray attenuation efficiency, for monochromatic X-ray photons with energies ranging from 6.9 keV to 17.5 keV [4]. This energy range is commonly found in X-rays machines used for interventional radiology procedures, as for instances in fluoroscopy. On the other hand, it is well known that some metallic oxides containing chemical elements such as W, Ti, Ba, Bi, Zr and Pb have high mass attenuation coefficients for ionizing radiations. Particularly, barite concrete is commonly used to improve radiation shielding around X-ray machine rooms. Recently, polymer-based nanocomposites filled with metallic oxide nanoparticles have been suggested to be used in X-ray attenuation in Interventional Radiology [3,5,6]. In the present study, nanocomposites made of a polymeric matrix of PVDF filled with BaSO₄ nanoparticles were mixed in equal

proportions with the addition of 4.0 wt % of reduced Graphene Oxides (rGO) or Graphene Oxides (GO). Films of pure PVDF, PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO were produced from casting. Their linear attenuation coefficients were measured by exposing each film to polychromatic 20kV and 100 kV X-ray beams. Structural analysis was performed by FTIR spectrophotometry, Differential Scanning Calorimetry (DSC) and FE-SEM microscopy.

EXPERIMENTAL DETAILS

PVDF homopolymer, supplied by ATOCHEM (France), was solved in n,n-dimethylacetamide (DMAc) with two drops of acetic anhydride at 65°C for about two hours. BaSO₄ nanoparticles dissolved also in DMAc [25mg/mL] in proportions of 1:1 relative to the mass of the PVDF was mixed to the previous solution. Films of PVDF/BaSO₄ nanocomposites with thickness of c.a. 24µm were produced from casting at 65°C. Nanocomposites of PVDF/BaSO₄-GO, were synthesized by adding GO or rGO dispersed in solution by sonication [0.8mg/ml], in proportions of 4 wt %, with subsequent casting at 65°C.

The attenuation tests of each sample were performed in a 320 Seifert Pantak X-ray HS equipment. A small volume and low energy dependence ($\pm 3\%$) ionization chamber, model 10X5-6, made by Radcal Corporation, was positioned at a distance of 1.0 m from the focal point of the X-ray emitting equipment. The experimental data are given in Table 1.

Table 1 – Data collected during the X-ray irradiation experiment of PVDF, PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites. I_0 and I are the X-ray dose of the incident and transmitted beams. SD is the standard deviation for 3 measurements. The attenuation is given in percentual values.

	PVDF	PVDF/BaSO ₄	PVDF/BaSO ₄ -GO
I_0 (mGy)	14.63	14.63	14.63
I (mGy)	14.60	13.29	11.04
SD	0.02	0.08	0.01
Attenuation (%)	0.24	9.14	24.56

FTIR spectra were collected by a Bomem 100 spectrometer in the transmission mode by directly exposing the films to the FTIR beam, for wavenumbers ranging from 300 to 4000 cm⁻¹. Thermal behavior studies were made using a DSC TA Q10, with heating and cooling rates of 10°C/min, in the second run, from 25 to 200°C. SEM micrographs were performed in a Sigma VP field emission scanning electron microscope ZEISS.

DISCUSSION

The attenuation of an X-ray beam by any material can be written as a function of linear attenuation coefficient (cm⁻¹) as

$$I = I_0 \cdot e^{-(\frac{\mu}{\rho}) \cdot \rho x} \quad (1)$$

where I_0 and I are the X-ray intensities of the incident and transmitted beams and x is the material thickness (in cm) and ρ its density (g/cm³). This equation is well known as the Beer-Lambert law. The term (μ/ρ) has been widely used as an intrinsic value shown in tables containing the X-ray mass attenuation coefficients [7]. From equation (1) it is possible to determine the linear attenuation coefficient (μ), which is given in cm⁻¹.

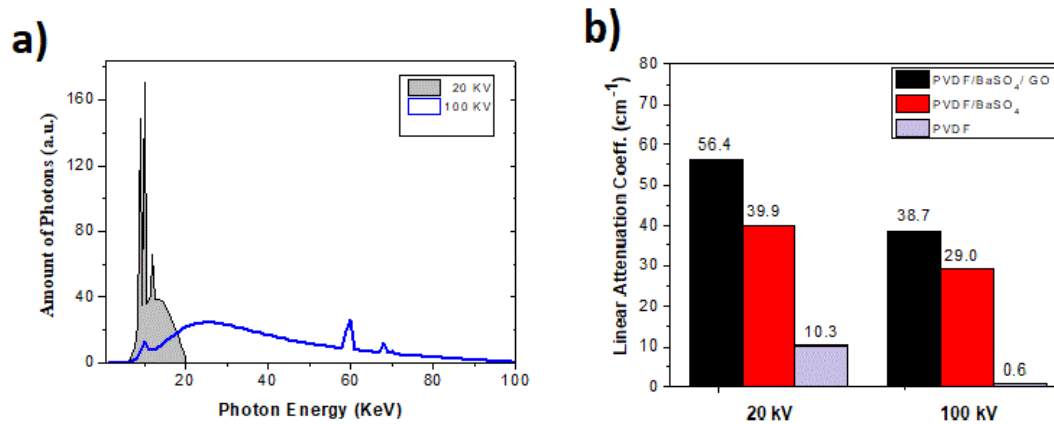


Figure 1 – Simulated photon energy spectra for X-ray beams energized with 20 kV and 100 kV (a) and the measured value of Linear Attenuation Coefficient (μ) for PVDF homopolymer and PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites (b).

Figure 1(a) displays the computer simulated polychromatic X-ray spectra used in the experimental setup. It is possible to observe that the X-ray beam filtration used in our experiment, which is commonly used in X-ray machines in order to avoid injuries to patient's skin, blocks all photons with energies below 6.2 keV. The narrow peaks observed in both spectra are due to the K and L lines of the Tungsten Tube. Figure 1(b) displays the linear attenuation coefficients (μ) measured for PVDF, PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites, irradiated at the same conditions with the X-ray spectra shown in Fig. 1(a), by using the data shown in Table 1. Comparing the linear attenuation coefficients of each energy spectrum, the μ measured value for the PVDF homopolymer is smaller than for PVDF/BaSO₄ nanocomposite. This is an expected result due to the presence of Ba atoms in the metallic oxide. These atoms have a very higher mass attenuation coefficient than the other elements present in the homopolymer (C, H and F). However, when a small amount of Graphene Oxide nanosheets (4.0 wt %) is added to the PVDF/BaSO₄ nanocomposite, an unexpected increase in the linear attenuation coefficient is observed. For the 20 kV X-ray beam, μ increases from 39.9 cm⁻¹ to 56.4 cm⁻¹. For the 100 kV beam, it increases from 29.0 cm⁻¹ to 38.7 cm⁻¹. This is an anomalous phenomenon once the reported graphite mass attenuation coefficient (μ/ρ), for 10 keV photons, is only 2.4 cm².g⁻¹. For comparison purposes, for Ba atoms at the same photon energy, $\mu/\rho = 186.0$ cm².g⁻¹. These data are worldwide reported by NIST Institute [7]. The photon energy of 10 keV was used because this is the mean photon energy in the 20 kV X-ray beam spectrum.

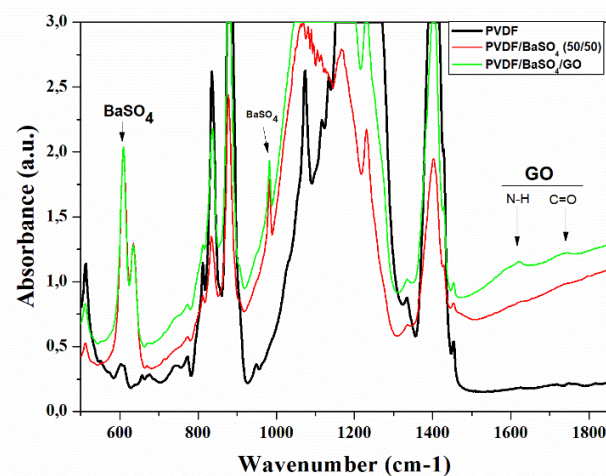


Figure 2 – FTIR spectrograms for PVDF homopolymer and PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites, for wavenumbers ranging from 500 cm⁻¹ to 1900 cm⁻¹.

The nanocomposites characterization was performed by FTIR spectroscopy, SEM micrographs and DSC thermograms. Fig. 2 displays the FTIR spectrograms for PVDF, PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites, for wavenumbers ranging from 500 cm⁻¹ to 1900 cm⁻¹. The absorbance peaks at 611, 634 and 983 cm⁻¹ observed in the nanocomposite spectrograms are attributed to BaSO₄ crystallites. The absorbance peaks at 1625 cm⁻¹ and 1744 cm⁻¹ seen only in the PVDF/BaSO₄/GO spectrogram are attributed to N-H and C=O molecular vibration of GO nanosheets. The decrease of the saturated PVDF absorbance peaks between 1000 cm⁻¹ and 1330 cm⁻¹ observed in the PVDF/BaSO₄ spectrogram is due to the lower amount of PVDF in the nanocomposite film. However, their subsequent increase in the PVDF/BaSO₄/GO spectrogram are attributed to the presence of reported GO wide absorbance peak in the 950-1250 cm⁻¹ range (C-N molecular vibrations). The very low intensity of the bending vibration modes of CF₂ molecule at 656 cm⁻¹, 688 cm⁻¹, 723 cm⁻¹, 776 cm⁻¹ and 796 cm⁻¹, characteristics of the γ -crystalline phase of PVDF, indicates that the PVDF homopolymer and also the nanocomposites are mostly in the β -ferroelectric phase of PVDF, besides the γ -paraelectric phase [4].

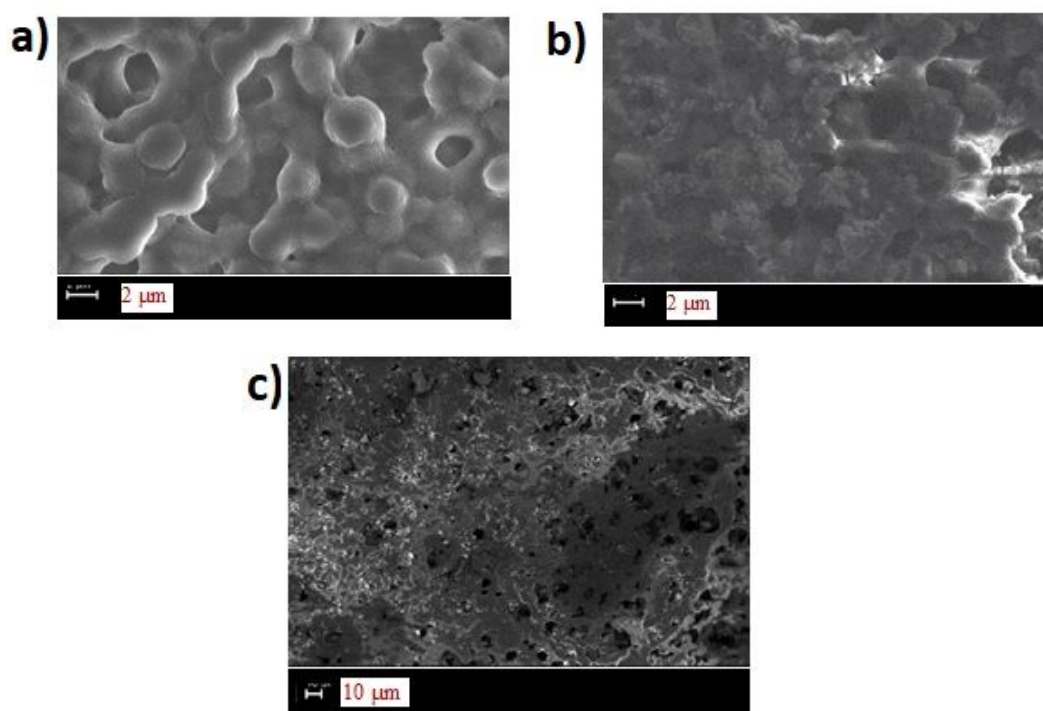


Figure 3 – SEM micrographs of PVDF homopolymer (a), PVDF/BaSO₄ (b) and PVDF/BaSO₄/GO (c) nanocomposites.

SEM micrographs of pure PVDF, PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites are displayed in Figures 3(a), 3(b) and 3(c), respectively. The spherical surfaces seen in the PVDF micrograph, with diameter as large as 3.0 μm , are spherical aggregates of lamellar crystallites, called “spherulites”. It is seen that the surface has some porosity degree. Spherulite structures are also observed in the SEM micrographs of PVDF/BaSO₄ nanocomposite. The BaSO₄ material appears as homogeneously distributed aggregates of nanoparticles, mostly accommodated inside the porous. SEM micrographs of PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites reveal the presence of sparsed GO nano-platelets with dimensions of ca. 10 μm , together with the same structures observed in the nanocomposite without GO.

The main anomalies observed in the Differential Scanning Calorimetry (DSC) thermograms, taken from pure PVDF, PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites, are summarized in Table 2. The temperature of crystallization (T_M) and Melting Latent Heat (L_M) for the heating ramp in the second run are shown. The thermograms of the pure ferroelectric copolymer show one anomaly on heating corresponding to the melting of crystallites. The crystalline volume of PVDF is proportional to L_M . The data in Table II reveal no substantial variation in the melting temperature. It means that PVDF crystalline order is not affected by the addition of BaSO₄ or BaSO₄/GO compounds. However, the melting latent heat behavior present an abrupt decrease when BaSO₄ is added. Once T_M is kept constant, it only means that the amount of crystalline volume is now less than a half of the pure PVDF, which is expected because the amount of PVDF is now 50 wt. %. The addition of 4 wt. % of GO to the nanocomposite increases L_M from 16.27 to 18.84 J.g⁻¹.

Table 2 – Temperature of crystallization (T_M) and Melting Latent Heat (L_M) taken from DSC thermograms of pure PVDF, PVDF/BaSO₄ and PVDF/BaSO₄/GO nanocomposites.

	T_M (°C)	L_M (J.g ⁻¹)
PVDF	167.8	44.01
PVDF/BaSO₄	166.2	16.27
PVDF/BaSO₄/GO	166.5	18.84

Finally, we may now speculate about the increase of the X-ray attenuation features of PVDF/BaSO₄ nanocomposites when a small amount of Graphene Oxide is added. The linear attenuation coefficient (μ) is dependent on the number of atoms inside of a fixed volume. The thermal expansion coefficient (TEC) for known materials increases for increasing temperatures. Thus, consequently, the linear attenuation coefficient, which is expressed as $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$ (from eq. 1), decreases as the temperature is increased, because the number of atoms inside a volume will decrease. Recently, Yoon, D. et al. (2011) estimated the temperature dependence of the thermal expansion coefficient (TEC) of single layered graphene in the temperature range between 200 and 400 K [8]. It was found to be negative in the whole range. It varies from $-8.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at room temperature to $-40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 400K. It means that the graphene lattice retracts when the temperature arises, increasing the number of atoms inside of a virtual volume. In other words, the linear attenuation coefficient of graphene sheets would increase for increasing temperatures above room temperature. We note that in graphene sheets, an X-ray photon absorption excites an e-h pair that leads to the ultrafast heating of the lattice, due to its high charge carrier mobility. Assuming that the TEC of graphene is negative, differently of other materials including carbon nanotubes where TEC is positive, the ultrafast heating would then increase μ during the X-ray irradiation.

CONCLUSION

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) homopolymer and barium sulfate (BaSO₄) nanoparticles were mixed. PVDF/BaSO₄ nanocomposite was found to attenuate 9.14% of a 20 kV X-ray beam. The addition of only 4.0 wt % of GO nanosheets to the nanocomposite improved this X-Ray attenuation efficiency to 24.56%. The respective linear attenuation coefficients (μ) were 39.9 cm⁻¹ and 54.4 cm⁻¹, respectively. The infrared absorbance peaks at 1625 cm⁻¹ and 1744 cm⁻¹ seen only in the PVDF/BaSO₄/GO spectrogram are attributed to N-H and C=O molecular vibration of GO nanosheets. The addition of 4 wt. % of GO to the nanocomposite increases the melting latent heat from 16.27 to 18.84 J.g⁻¹, increasing the PVDF crystalline volume in the nanocomposite. The results confirm that the addition of graphene sheets in PVDF polymer-based nanocomposites enhances the X-ray shielding efficiency. Very thin, light-weight and high efficient PVDF/BaSO₄/GO X-ray radiopaque films can be manufactured, aiming patient skin protection applications in interventional radiology procedures.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the financial support from the Brazilian government agencies Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) and Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas gerais (FAPEMIG).

REFERENCES

1. D. L. Miller, S. Balter, E. P. Cole, T. H. Lu; B. A. Schueler, M. Geisinger, A. Berenstein, R. Albert, J. G. Georgia, P. T. Noonan, J.F. Cardella, J.S. George, E.J. Russell, T.W. Malisch, R.L. Vogelzang, G. L. Miller III, J. Anderson, *J. Vasc. Interv. Radiology*, 14, 711 (2003).
2. M. Brambilla, G. Marano, M. Dominietto, A. R. Cotroneo, A. Carriero, *Radiol. Med.*, 2107, 408 (2004).
3. T. Fujimore, S. Tsuruoka, B. Fugetsu, S. Maruyama, A. Tanioka, M. Terrores, M. S. Dresselhaus, M. Endo, K. Kaneko, *Mat. Express*, 1, 273 (2011).
4. J. Viegas, L. S. Silva, A. M. S. Batista, C. A. Furtado, J. P. Nascimento, L. O. Faria, *Ind. & Eng. Chem. Research*, 56 (41), 11782-11791 (2017).
5. C. C. P. Fontainha, A. T. Baptista Neto, A. P. Santos, L. O. Faria. *Materials Research*, 19, 91 (2016).
6. C. C. P. Fontainha, A. T. Baptista Neto, L. O. Faria, *Research & Reviews: Journal of Material Science*, 4, 16 (2016).
7. J. H. Hubbel, M. Seltzer, *NIST Standard Database 126*, (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2004).
8. D. Yoon, Y-W Son, H. Cheong, *Nano Lett.*, 11 (8), 3227-3231 (2011).