



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES

JULIANA VIEGAS PEREIRA

Dosimetria em Altas Doses e Atenuação de Raios X  
de Nanocompósitos Poliméricos de PVDF/OG

Belo Horizonte  
2017

JULIANA VIEGAS PEREIRA

Dosimetria em Altas Doses e  
Atenuação de Raios X de  
Nanocompósitos Poliméricos  
de PVDF/OG

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de concentração: Ciências das Radiações

Orientador: Prof. Dr. Luiz Oliveira de Faria

BELO HORIZONTE  
2017

P436d

Pereira, Juliana Viegas.

Dosimetria em altas doses e atenuação de raios X de nanocompósitos poliméricos de PVDF/OG [manuscrito] / Juliana Viegas Pereira. – 2017. 90 f., enc.: il.

Orientador: Luiz Oliveira de Faria.

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

Bibliografia: f. 83-90.

1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Radiação - Dosimetria - Teses. 3. Raios X - Teses. 4. Compósitos poliméricos - Teses. I. Faria, Luiz Oliveira de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 621.039(043)



## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Dosimetria em altas doses e atenuação de raios X de nanocompósitos poliméricos de PVDF/OG**

### JULIANA VIEGAS PEREIRA

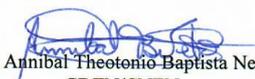
Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

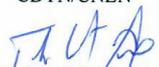
Aprovada em 27 de junho de 2017, pela banca constituída pelos membros:

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

  
Prof. Tarcísio Passos Ribeiro de Campos  
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG

  
Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista  
Departamento de Anatomia e Imagem - UFMG

  
Dr. Annibal Theotônio Baptista Neto  
CDTN/CNEN

  
Dra. Thêssa Cristina Alonso  
CDTN/CNEN

Belo Horizonte, 27 de junho de 2017.

*Dedico este trabalho com muito carinho à  
minha família, por todo o amor, força e  
incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre comigo, por proporcionar todos os momentos especiais que passei em minha vida e por me guiar em todas as decisões.

À minha família, pelo apoio incondicional e por compreenderem a minha distância;

Ao Dr. Luiz Oliveira de Faria, pela orientação dedicada, pelo apoio constante, pela confiança e pela amizade.

A todos os professores do Curso de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Nuclear (DEN) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e a Dra. Adriana de Souza Medeiros Batista pelos ensinamentos, pelo apoio técnico na parte experimental e por ser sempre prestativa no decorrer do trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), pela excelente infraestrutura e por possibilitar o desenvolvimento deste projeto.

A todos os amigos do DEN e do CDTN, pelo incentivo e pelos momentos de descontração, em especial Luanai, Neriene, Edna, Kelly, Donizete e Flávio pelo companheirismo e pela convivência extremamente agradável.

À turma de 2012 do curso de doutorado da UFMG, pelo companheirismo durante todo este tempo e pela ajuda prestada nas diversas disciplinas cursadas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro que foi fundamental para a conclusão desse trabalho.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, participaram e ajudaram no desenvolvimento e conclusão desse trabalho.

## RESUMO

Na presente tese foram desenvolvidos nanocompósitos poliméricos a partir do homopolímero poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF), preenchidos com nanofolhas de Óxido de Grafeno (OG). Com o objetivo de investigar suas características dosimétricas, amostras puras de PVDF e de PVDF com óxido de grafeno (PVDF/OG) foram expostas a uma fonte de Co-60, de atividade igual a 52.600 Ci, com doses variando entre 100 e 1.000 kGy. Para fins de caracterização, foram empregadas diversas técnicas analíticas, incluindo investigações espectroscópicas e termométricas. As técnicas espectroscópicas indicaram formação de produtos de degradação com intensidades mais elevadas nas amostras puras de PVDF. A introdução de 1,88% de folhas de OG induziu o aumento da temperatura de decomposição máxima dos nanocompósitos de PVDF/OG puro e pós-irradiado em relação as amostras puras de PVDF. Observou-se que a adição de folhas dispersas de OG ao PVDF impede a formação de esferulitas e aumenta a resistência da fração cristalina aos danos de radiação. O estudo sobre propriedades dosimétricas indica que a absorção no UV-Vis em 250 nm pode ser usada para fins de dosimetria de altas doses variando entre 100 e 1.000 kGy. O mesmo comportamento foi observado para a absorbância no infravermelho, utilizando-se a banda centrada em  $1.591\text{ cm}^{-1}$ . Os resultados das investigações envolvendo o PVDF/OG como atenuador de raios X mostraram que a adição de pequenas quantidades de materiais grafíticos cristalinos proporciona um significativo aumento do coeficiente de atenuação mássico. Particularmente, uma atenuação maior foi observada para nanocompósito PVDF/OG em relação aos outros nanocompósitos com materiais carbonosos. Em uma avaliação comparativa, foi observada que a curva do coeficiente de atenuação do alumínio (Al) apresenta uma coincidência peculiar com a curva do PVDF preenchido com 1,88% de óxido de grafeno, para raios X com energias entre 6,5 keV e 22,1 keV. Conclui-se que além das propriedades químicas, mecânicas e eletromecânicas envolvendo aplicações do grafeno, o mesmo agrega características inerentes de atenuação de raios X, permitindo o desenvolvimento de nanocompósitos atenuadores de raios X fáceis de sintetizar, flexíveis, leves e econômicos.

## ABSTRACT

In the present thesis polymer nanocomposites were developed by filling polyvinylidene fluoride (PVDF) homopolymers with graphene oxide nanosheets (GO). To investigate its dosimetric characteristics, pure samples of PVDF and PVDF filled with graphene oxide (PVDF/GO) were irradiated with doses ranging from 100 kGy to 1000 kGy, using a Co-60 source with activity of 52,600 Ci. For characterization purposes, several analytical techniques were employed, including spectroscopic and thermometric investigations. In pure PVDF samples the results revealed the appearing of one optical absorption band at  $1591\text{ cm}^{-1}$ , whose intensity is unequivocally related to the delivered dose. Due to its linear dose behavior, these bands revealed potential for dosimetry purposes. Spectroscopic techniques indicated higher degradation products in the pure PVDF samples. The introduction of 1.88% GO sheets induced an increase of the maximum decomposition temperature in pristine and post-irradiated PVDF/GO nanocomposites. It has been observed that the addition of dispersed GO sheets in PVDF prevents the formation of spherulites and increases the resistance of the crystalline fraction to the radiation damages. Study on dosimetric properties indicates that UV-Vis absorption at 250 nm can be used for high dose dosimetry in the range of 100 to 1000 kGy. Results of the investigations involving PVDF/GO as X rays attenuators showed that the addition of small quantities of crystalline graphitic materials has provided a significant increase in the mass attenuation coefficient. Particularly, an extraordinarily higher attenuation has been observed for PVDF/GO when compared to the other crystalline graphitic-based nanocomposites. In a comparative evaluation, it was observed that the Aluminum mass attenuation coefficient curve presents an extremely peculiar coincidence to the PVDF/GO (1.88%) nanocomposite ones, for X rays energies ranging from 6.5 keV to 22.1 keV. It is concluded that in addition to the remarkable properties of chemical, mechanical and electromechanical properties involving graphene applications, it adds peculiar characteristics of X-ray shielding, allowing the development of nanocomposites that are easy to synthesize, resulting in more flexible, light and cheaper products.

Keywords: polymer nanocomposites, PVDF/GO copolymers, nanocomposites for radiation shielding.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquemas moleculares de: hidróxiethyl metacrilato (a), metil metacrilato (b) e etil metacrilato (c).....	20
Figura 2.2: Diagrama estrutural dos polímeros cristalinos, apresentando as suas dimensões típicas.....	22
Figura 2.3: Diagrama estrutural do monômero vinilideno fluorado.....	25
Figura 2.4: Arranjos poliméricos do PVDF na forma alfa (a) e de sua célula (b).....	26
Figura 2.5: Arranjos poliméricos do PVDF na forma beta (a) e de sua célula (b).....	27
Figura 2.6: Arranjos poliméricos do PVDF na forma gama e em destaque sua célula unitária. ....	28
Figura 2.7: Arranjos poliméricos do PVDF na forma gama (a) e de sua célula unitária (b)....	28
Figura 2.8: Estrutura do grafeno (a) e do grafite (b). ....	33
Figura 2.9: Estrutura de um nanotubo de carbono.....	35
Figura 2.10: Nanotubos de carbono em paredes múltiplas (a) e única parede (b). ....	36
Figura 3.1: Fluxograma da metodologia principal adotada na síntese das amostras.....	49
Figura 3.2: Diagrama esquemático do irradiador LIG. ....	51
Figura 3.3: Localização dos dosímetros na câmara de irradiação em relação à fonte de cobalto 60. ....	52
Figura 3.4: Fonte de Cobalto-60 localizado no Laboratório de irradiação gama do CDTN utilizado para irradiação das amostras, na foto é destacado a disposição dos filmes ao longo do irradiador. ....	53
Figura 3.5: Equipamento UV-2401 PC utilizado para as análises no UV-Vis.....	54
Figura 3.6: Equipamento Bomem utilizado para as análises no FTIR. ....	54
Figura 3.7: Equipamento Q10 da TA Instruments utilizado para as análises na DSC.....	55
Figura 3.8: Equipamento SIGMA VP utilizado para as análises no MEV. ....	56
Figura 3.9: Equipamento TGA 50WS da Shimadzu. ....	57

- Figura 3.10: Componentes fundamentais do equipamento de difração de raios X, apresentando a intensidade  $I_0$  antes do feixe penetrar a amostra e  $I(x)$  após atravessar uma espessura  $x$  de material. .... 57
- Figura 3.11: Diagrama esquemático da configuração empregada pelo difratômetro com feixes de raios X. .... 58
- Figura 4.1: Espectrogramas UV-Vis do compósito de PVDF não irradiado e irradiado com 100, 900 e 1000 kGy. .... 59
- Figura 4.2: Espectrogramas UV-Vis das amostras de nanocompósitos de PVDF/OG não irradiado e irradiado com doses de 50 a 1000 kGy. .... 60
- Figura 4.3: Espectrogramas UV-Vis das amostras de nanocompósitos de PVDF/OG irradiado com doses de 50 e 1000 kGy, variando de 200 a 500 nm. .... 61
- Figura 4.4: Espectros de FTIR para PVDF/OG não irradiado e irradiado com doses de 100 e 800 kGy. .... 62
- Figura 4.5: Espectro no FTIR para PVDF não irradiado e PVDF/OG com 1,88; 3,76 e 7,52 % de OG para números de onda variando de 1500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . .... 64
- Figura 4.6: Espectro no FTIR para PVDF/OG não irradiado e irradiado com 100, 500 e 800 kGy para números de onda variando de 500 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ . .... 65
- Figura 4.7: Espectro no FTIR para PVDF/OG e PVDF irradiadas com 1000 kGy para números de onda variando de 1500 a 1950  $\text{cm}^{-1}$ . .... 66
- Figura 4.8: Termogramas de ciclos de aquecimento para amostras de nanocompósitos de PVDF/OG expostas a radiação gama. .... 68
- Figura 4.9: TG e DTA de amostra de PVDF/OG não irradiado (a), PVDF/OG irradiado com 500 kGy (b) e PVDF/OG irradiado com 1000 kGy (c). .... 69
- Figura 4.10: Micrografias de PVDF não irradiado (a) e Nanocompósito PVDF/OG não irradiado (b). .... 71
- Figura 4.11: Micrografia ampliada do nanocompósito PVDF/OG não irradiado, mostrando detalhes das folhas de óxido de grafeno. .... 72
- Figura 4.12: Micrografias do PVDF puro não irradiado em escala de 10  $\mu\text{m}$  (a) e de 200 nm (b), do PVDF/OG não irradiado em escala de 10  $\mu\text{m}$  (c) e de 200 nm (d), do PVDF/OG irradiado com 100 kGy em escala de 10  $\mu\text{m}$  (e) e de 200 nm (f) e do PVDF/OG irradiado com 700 kGy em escala de 10  $\mu\text{m}$  (g) e de 200 nm (h). .... 73
- Figura 4.13: Espectros Raman nas regiões 600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  obtidos para o PVDF/OG não irradiado e irradiado com 100, 250, 400, 500 e 600 kGy. .... 75
- Figura 4.14: Variação das intensidades de absorbância a 1591  $\text{cm}^{-1}$  e das doses gama para os nanocompósitos de PVDF e PVDF/OG, para diferentes concentrações de OG. .... 76

Figura 4.15: Relação entre a dose de radiação e a intensidade de absorção no comprimento de onda em 250 nm. ....	77
Figura 4.16: Espectro no UV-Vis para PVDF puro e PVDF/OG com 1,88% de OG, ambos não irradiados. ....	78
Figura 4.17: Espectrogramas na difração de raios X.....	79
Figura 4.18: Espectrogramas UV-Vis das amostras de materiais gráfiticos de PVDF não irradiado, PVDF/Fuligem, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/OG. ....	80
Figura 4.19: Espectros no FTIR para o PVDF puro, PVDF/Fuligem, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/OG.....	81

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2.1 - Classificações poliméricas e seus arranjos de homopolímeros e copolímeros. ...	21
Tabela 2.2 - Energia das ligações químicas.....	24
Tabela 2.3 - Características dos principais dosímetros para altas doses. ....	47
Tabela 4.1 - Modos de absorção no infravermelho das fases $\alpha$ , $\gamma$ e $\beta$ do PVDF.....	63
Tabela 4.2 - Relação entre a dose de radiação e parâmetros térmicos obtidos com as técnicas de TG, DTA e DSC das amostras do PVDF puro.....	67
Tabela 4.3 - Relação entre a dose de radiação e os parâmetros térmicos obtidos através das técnicas de TG, DTA, e DSC para as amostras de nanocompositos de PVDF/OG. ....	68
Tabela 4.4 - Relação entre o calor latente de fusão e a temperatura de fusão obtidos com a técnica de DSC das amostras do PVDF não irradiado, PVDF/OG, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/Fuligem. ....	81

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>AIEA</b>	Agência Internacional de Energia Atômica ( <i>International Atomic Energy Agency</i> )
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>CDTN</b>	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
<b>DRX</b>	Difração de raios X
<b>DSC</b>	Calorimetria por varredura diferencial
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>ECB</b>	Etanol-clorobenzeno
<b>FTIR</b>	Infravermelho por transformada de Fourier
<b>HPG</b>	Grafite de alta pureza
<b>ICRU</b>	<i>Iowa Center for Research by Undergraduates</i>
<b>LIG</b>	Laboratório de irradiação gama
<b>MWCNT</b>	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
<b>NTC</b>	Nanotubos de carbono
<b>OG</b>	Óxido de grafeno
<b>PVDF</b>	Poli (fluoreto de vinilideno)
<b>PMMA</b>	Poli (metacrilato de metila)
<b>SWCNT</b>	Nanotubo de carbono de parede simples
<b>TG</b>	Termogravimetria
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visível

**ÍNDICE**

<b>RESUMO.....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>ÍNDICE.....</b>	<b>XIV</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
1.1. Objetivo principal .....	18
1.2. Objetivos específicos .....	18
1.3. Organização do trabalho .....	18
<b>2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS .....</b>	<b>20</b>
2.1. Polímeros .....	20
2.1.1. Considerações iniciais .....	20
2.1.2. Reações de degradação em polímeros.....	23
2.1.3. O poli(flúoreto de vinilideno) .....	25
2.1.4. Efeitos das radiações ionizantes em polímeros .....	29
2.2. Compósitos e nanocompósitos.....	31
2.3. Grafeno e Óxido de grafeno (OG) .....	32
2.4. Nanotubos de carbono (NTC).....	34
2.5. Técnicas analíticas para a caracterização de nanocompósitos.....	37
2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura .....	37
2.5.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	38
2.5.3. Espectrofotometria ultravioleta-visível .....	39
2.5.4. Análises térmicas.....	40

2.5.5. Espectroscopia Raman .....	40
2.5.6. Análise por difração de raios X (DRX).....	41
2.6. Dosimetria gama de altas doses .....	41
2.7. Conceitos da atenuação da radiação eletromagnética.....	43
2.8. Compósitos atenuadores de radiação .....	45
2.9. Dosimetria polimérica para altas doses.....	46
<b>3. METODOLOGIA .....</b>	<b>48</b>
3.1. Preparação das amostras .....	48
3.2. Irradiação dos nanocompósitos.....	50
3.3. Caracterização dos filmes .....	53
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>59</b>
4.1. Caracterização dos materiais .....	59
4.1.1. Análises de UV-Vis.....	59
4.1.2. Análises de FTIR.....	61
4.1.3. Análises Térmicas .....	67
4.1.4. Análises de MEV .....	71
4.1.5. Análises na espectrofotometria Raman .....	74
4.2. Dosimetria em alta dose.....	76
4.3. Propriedades de atenuação de raios X do PVDF/OG .....	78
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>83</b>

## 1. INTRODUÇÃO

No último século, os polímeros desempenharam um extraordinário papel em diversos campos da ciência, permitindo a substituição de matérias-primas clássicas, como vidro, cerâmicas, metais, tecidos e madeira. A produção de novos polímeros viabilizou a obtenção de materiais com algumas propriedades da matéria-prima com a vantagem de, geralmente serem mais simples de produzir, mais leves e acessíveis (FERREIRA, 2011).

O fluoreto de polivinilideno ou difluoreto de polivinilideno (PVDF) é um polímero de relevante interesse nesta tese; dentre outras peculiaridades, é um fluoropolímero termoplástico altamente inerte e apresenta uma especial característica entre os polímeros sintéticos: constitui um complexo polimorfismo cristalino com quatro formas distintas, apresentando significativas propriedades físico-químicas, tais como: quimicamente inerte, piezoeletrico, piroeletrico, facilidade de processamento, moldável e relativo baixo custo de produção (KIM, 2015; JUNIOR, 2013; XU et al., 2001). Tal polímero é requisitado em aplicações que exigem a mais alta pureza, bem como resistência a solventes, ácidos e bases (CHANG, 2009; GUSAROV, 2016; STROYAN, 2004). As propriedades piezoeletricas do PVDF são exploradas na fabricação de matrizes de sensores táteis, medidores de tensão de baixo custo e transdutores de áudio (KAWAI, 1969), já as características piroeletricas do PVDF podem ser utilizadas em equipamentos com detectores de infravermelho, câmeras de vidicon, sistemas de alarmes e segurança e copiadoras eletrostáticas (ZHANG et al., 2002). O PVDF tem sido usado em: isolamento de fios elétricos, devido a sua combinação de flexibilidade, baixo peso, baixa condutividade térmica, alta resistência química à corrosão e resistência ao calor; na produção de eletrodos compósitos para baterias de lítio-íon, por apresentar-se quimicamente inerte com o eletrólito ou o lítio; na área biomédica pode ser aplicado à imunotransferência, como uma membrana artificial, nas quais as proteínas são transferidas por meio de eletricidade, onde destaca-se sua resistência a solventes - essas membranas podem ser facilmente despojadas e reutilizadas para outras proteínas. As diversas propriedades deste material, tais como resistência ao calor, resistência à corrosão química e propriedades de baixa ligação proteica, torna-o valioso nas ciências biomédicas para a preparação de medicamentos como filtro de esterilização e filtro para preparar amostras para técnicas analíticas (NOBEL, 2017); aplicações eletromecânicas como em comutadores de pressão, detectores em equipamentos de impressão e sondas médicas (LOVINGER, 1983).

O grafeno e seus derivados, tais como o óxido de grafeno (OG), têm sido muito estudados a partir da descoberta de suas propriedades químicas e físicas (LQES, 2017). Tal fenômeno tem feito destes materiais, basicamente constituídos por átomos de carbono, uma grande promessa no desenvolvimento de novas tecnologias. Excepcionalmente ao dopar-se o PVDF com OG, o módulo de *Young* e a resistência à tração desse compósito pode aumentar em cerca de 200% e 100%, respectivamente (GALPAYA, 2015).

O emprego da irradiação gama inclui um grande número de aplicações, entre elas a irradiação de alimentos, agricultura, horticultura, radiobiologia, dosimetria em radioterapia, modificação de polímeros, desenvolvimento de vacinas, dispositivos médicos e biotecnologias (MITCH, 2017). Em todas essas aplicações é imprescindível o conhecimento das doses de radiação envolvidas nos processos e, estes, demandam a dosimetria das radiações. Há, por exemplo, em dosimetria de altas doses um problema comum a todos os sistemas dosimétricos conhecidos, relacionado ao desvanecimento do sinal que fornece a informação acerca da dose absorvida (DESROSIERS, 2014). Esta limitação é um dos motivos pelos quais ainda são realizadas investigações de novos materiais com potencial dosimétrico para uso em irradiadores de grande porte.

Por outro lado, atualmente existe um grande interesse no desenvolvimento de novos compósitos como atenuador de radiação. Nesse contexto, os compostos poliméricos se destacam por serem leves, conformáveis, flexíveis e de simples processamento. Devido a estas propriedades, as misturas à base de polímeros são candidatas ideais para produzir nanocompósitos finos e leves, requisitados em uma ampla gama de aplicações tecnológicas. Os compósitos de base polimérica para a proteção contra radiação podem ser misturados com compostos ou elementos com boas propriedades de atenuação, como sulfato de bário, gadolínio, chumbo, molibdênio, ródio, tungstênio, bismuto, óxido de zircônio e óxido de ferro. De acordo com Nambiar e Yeow, os polímeros reforçados com estruturas de micro ou nanoescala têm grande potencial para ser usado como materiais de blindagem de radiação. Além disso, a tendência geral parece estar direcionada no desenvolvimento de novos nanocompósitos poliméricos multifuncionais que exploram as propriedades dos nanotubos. Nos últimos anos, poucos grupos exploraram as propriedades de resistência à radiação de nanocompósitos poliméricos. Neste contexto, tanto os estudos experimentais como de simulação relataram que os materiais nanocristalinos apresentaram maior resistência à radiação quando comparados às suas contrapartes macrocristalinas. Esta propriedade de nanomateriais tem sido atribuída à grande fração de volume de grãos de fronteiras que podem

servir como sumidouros eficazes para defeitos produzidos pela radiação ionizante (FONTAINHA, 2016). Nesta tese, estudamos o potencial atenuante do PVDF, PVDF/OG, PVDF com nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT), PVDF com grafite de alta pureza (HPG), PVDF com fuligem e grafite em função da energia. Além dos estudos das amostras de PVDF/OG para finalidade dosimétrica.

### **1.1. Objetivo principal**

Pretendeu-se neste trabalho avaliar parâmetros de um sistema que produz materiais nanocompósitos de PVDF/OG para aplicações em dosimetria de altas doses e o seu potencial para atenuação de raios X.

### **1.2. Objetivos específicos**

- Determinou-se os parâmetros de síntese do compósito de PVDF e óxido de grafeno em matriz de PVDF para produção do nanocompósito com melhores propriedades físicas e estabilidade estrutural;
- Caracterização de materiais produzidos utilizando as técnicas de UV-Vis, FTIR, DSC, DRX, MEV, Raman, TG e DTA;
- Investigação da dosimetria gama de altas doses por meio da irradiação das amostras com uma fonte de Co-60 e;
- Análise dos materiais produzidos para aplicação em atenuação de raios X.

### **1.3. Organização do trabalho**

O desenvolvimento do trabalho está distribuído em 5 capítulos, incluindo a introdução. Contextualiza-se no capítulo 2, o referencial teórico sobre os materiais compósitos e suas propriedades. No capítulo 3, há a descrição dos aparatos experimentais, e a metodologia de síntese e de caracterização dos materiais. A análise e os resultados destes métodos estão no

capítulo 4. No capítulo 5 é apresentada a conclusão de toda a investigação da preparação das amostras e o estudo de suas propriedades.

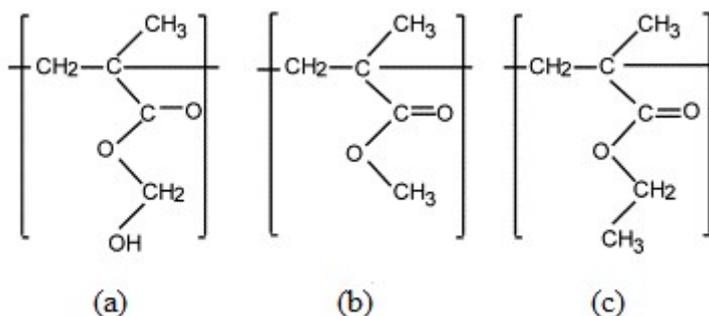
## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Polímeros

#### 2.1.1. Considerações iniciais

Um polímero é uma grande molécula ou macromolécula, composta de numerosas subunidades repetidas. O termo é derivado do grego, onde poli refere-se a muitos e mero a unidade de repetição. Tais estruturas são produzidas a partir de moléculas simples denominadas monômeros, por meio de um processo denominado polimerização (PASSATORE, 2017). Considerando que um polímero é dotado de peso molecular na ordem de alguns milhões de unidades de massa atômica, não é possível representar uma molécula completa. Para tal, a unidade estrutural do polímero é representada entre parênteses ou colchetes, como apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.1: Esquemas moleculares de: hidroxietil metacrilato (a), metil metacrilato (b) e etil metacrilato (c).



Fonte: HAYNES, 2014.

Os polímeros podem ser classificados quanto ao número de monômeros envolvidos na formação da cadeia macromolecular. Quando estes são sintetizados a partir de apenas um monômero são chamados homopolímeros, quando são preparados a partir de mais de um monômero são denominados copolímeros. No caso dos copolímeros, as unidades dos monômeros podem ser distribuídas aleatoriamente, constituindo os copolímeros aleatórios ou randômicos, de modo alternado, denominado copolímero alternado, em blocos, caracterizando

o copolímero em bloco ou o polímero pode se ramificar na cadeia de outro, constituindo um copolímero enxertado ou grafitizado (WYPYCH, 2011). A Tabela 2.1 ilustra as classificações supracitadas.

Tabela 2.1 - Classificações poliméricas e seus arranjos de homopolímeros e copolímeros.

<b>Classificação</b>	<b>Arranjo da cadeia</b>
Homopolímero	-A-A-A-A-A-A-A-
Copolímero randômico	-A-B-A-A-B-B-A-
Copolímero alternado	-A-B-A-B-A-B-A-
Copolímero em bloco	-A-A-A-A-B-B-B-
Copolímero grafitizado	-A-A-A-A-A-A-A-   -B-B-B-B-

Fonte: WYPYCH, 2011.

O polímero é dito de cadeia homogênea quando o esqueleto da cadeia é formado apenas por átomos de carbono, em outra instância, quando no esqueleto da cadeia existem átomos diferentes do carbono, o polímero é denominado de cadeia heterogênea.

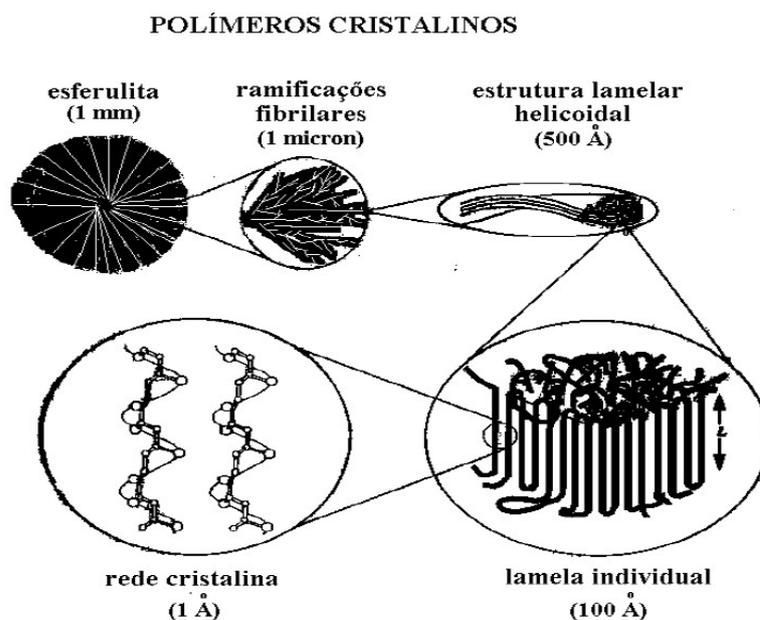
Quando a macromolécula do polímero é estruturada em um encadeamento linear de átomos, tem-se um polímero linear, como o polietileno:  $-(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-})-$ . Ainda que a cadeia apresente ramificações, desde que a ramificação não ligue uma cadeia à outra vizinha, o polímero continua sendo considerado linear, como ocorre com a borracha sintética, ou neopreno:  $-\text{[CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-]}$ -. Uma extensão tridimensional de um polímero se dá quando a macromolécula se desenvolve em todas as direções, isto é, há ligações entre cadeias adjacentes, através de átomos localizados ao longo da cadeia (BRANDRUP et al., 2003). Esses polímeros dão origem a materiais termoplásticos ou materiais termofixos.

Assim, os termoplásticos são compostos de longos fios lineares ou ramificados e podem ser remodelados, quando aquecidos se tornam maleáveis e quando resfriados, rígidos; por outro lado, os termofixos possuem a estrutura mais rígida, dotada de ligações cruzadas que unem os fios de polímeros. Dessa forma, quando submetidos a altas temperaturas, decompõem-se irreversivelmente.

No contexto da origem do polímero, o mesmo pode ser categorizado como natural ou sintético. Estes foram concebidos por meio de padrões extraídos dos polímeros naturais por pesquisadores durante o notável desenvolvimento da química de polímeros após a segunda guerra mundial (WAKEFIELD, 2016).

O grau de cristalinidade polimérica é uma relevante característica desses materiais. Em contraste com moléculas de baixa massa molar, os polímeros não constituem sólidos puramente cristalinos. Como uma consequência de sua dimensão e às vezes da sua complexidade, moléculas poliméricas são parcialmente cristalinas, possuindo regiões cristalinas dispersas no remanescente amorfo. Nestas fases cristalinas podemos ter a formação de cristalitos com diferentes morfologias como, por exemplo, esferulitas ou lamelas. A esferulita consiste de um agregado de cristalitos de cadeia dobrada, tipo fita, de aproximadamente 10 nm de espessura, que se irradia a partir do centro para fora. As moléculas da cadeia de ligação que agem como elos conectores entre lamelas adjacentes passam através das regiões amorfas (CALLISTER, 2008). A estrutura e as dimensões típicas de polímeros cristalinos estão ilustradas na Figura 2.2.

Figura 2.2: Diagrama estrutural dos polímeros cristalinos, apresentando as suas dimensões típicas.



Fonte: FARIA, 1999.

Devido à sua ampla faixa de propriedades (PAINTER, 1997), tanto os polímeros sintéticos como naturais desempenham um papel essencial e ubíquo na vida cotidiana. Estes são criados por meio de polimerização de diversas moléculas pequenas. A sua grande massa molecular em relação aos compostos de moléculas pequenas os conduzem a propriedades físicas únicas, incluindo dureza e viscoelasticidade.

### **2.1.2. Reações de degradação em polímeros**

Há diversas maneiras de abordar a degradação polimérica, dentre as quais podemos traçar as seguintes estratégias (CARPIO, 2009; DE PAOLI, 2016):

- pelos tipos de reações química que ocorrem no início e durante a degradação: cisão de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto oxidação e despolimerização;
- pelo processo de iniciação dessas reações: térmico, fotoquímico, mecânico, por radiação de alta energia, químico, por tensões mecânicas e por biodegradação.

Independente da forma de degradação, a primeira etapa sempre está associada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou na cadeia lateral. Esse rompimento produz espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Tais espécies, são, na maioria dos casos, radicais livres. A produção dessas espécies decorre do fornecimento energético para o rompimento de uma ou mais ligações químicas (SANDERSON, 2016). A Tabela 2.2 apresenta faixas energéticas de ligações químicas mais comuns em polímeros comerciais.

Tabela 2.2 - Energia das ligações químicas.

Ligação	Energia/kJ mol <sup>-1</sup>
C-C	347
C-Cl	340
C-F	486
C-H (carbono primário)	431
C-O	358
O-CO	460
C=O (cetona)	745

Fonte: DE CASTRO, 2002.

A seguir apresentam-se as rotas de degradação polimérica (CARPIO, 2009).

- **Cisão de cadeias:** consiste no rompimento de uma ligação química que ocorrerá quando a energia localizada nessa ligação específica for superior à energia de ligação. Tal energia pode ser fornecida por luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico).
- **Degradação sem cisão de cadeias:** ocorre o rompimento da ligação do carbono da cadeia principal com um substituinte (-C-R), seguida da quebra de uma ligação C-H e formação de uma ligação dupla C=C. Essa reação também é chamada de reação de eliminação. Não observa redução da massa molar, entretanto há uma variação acentuada das propriedades físicas e químicas. A reação é auto catalítica e se propaga formando uma sequência de ligações duplas conjugadas. O efeito macroscópico mais evidente é a formação de cor. A ligação C=C isolada não absorve luz na região do visível, mas a propagação dessa reação provoca a formação de sequências de ligações duplas conjugadas. A energia dessa transição eletrônica tende a se deslocar para valores menores, isto é, comprimento de ondas maiores, à medida que o número de ligações duplas conjugadas aumenta. A partir de quatro ligações C=C, a absorção já ocorre na faixa do ultravioleta e acima de oito na região do visível.
- **Auto-oxidação:** a molécula de oxigênio é altamente reativa, possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa. Com isso, o oxigênio

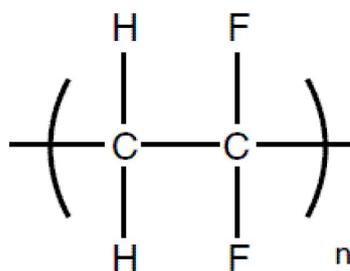
possui alto potencial de reagir espontaneamente com qualquer radical livre, formando um radical peroxila. A auto oxidação polimérica é um processo auto catalítico e, por sua vez, pode se iniciar a partir de defeitos poliméricos ou contaminações geradas no processo de polimerização, e, em seguida, ocorre a reação de um radical alquila com o  $O_2$ .

- **Despolimerização:** acontece em polímeros com a substituição em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. Refere-se ao processo de degradação que produz como principal produto o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando. Também é classificada como a reação inversa ao processo de polimerização.

### 2.1.3. O poli(floureto de vinilideno)

O poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) é um polímero linear produzido por meio de adições sucessivas do monômero fluoreto de vinilideno (VDF), que pode ser obtido pela reação do acetileno com o fluoreto de hidrogênio na presença de  $BF_3$  como catalizador formando 1,1-difluoroetano. Este é clorado para obtenção de 1-cloro-1,1difluoroetano e posteriormente sofre abstração de cloreto e hidrogênio, originando o monômero vinilideno fluorado, como apresentado na Figura 2.3 (KHARITONOV, 2008).

Figura 2.3: Diagrama estrutural do monômero vinilideno fluorado.



Fonte: SANDERSON, 2016.

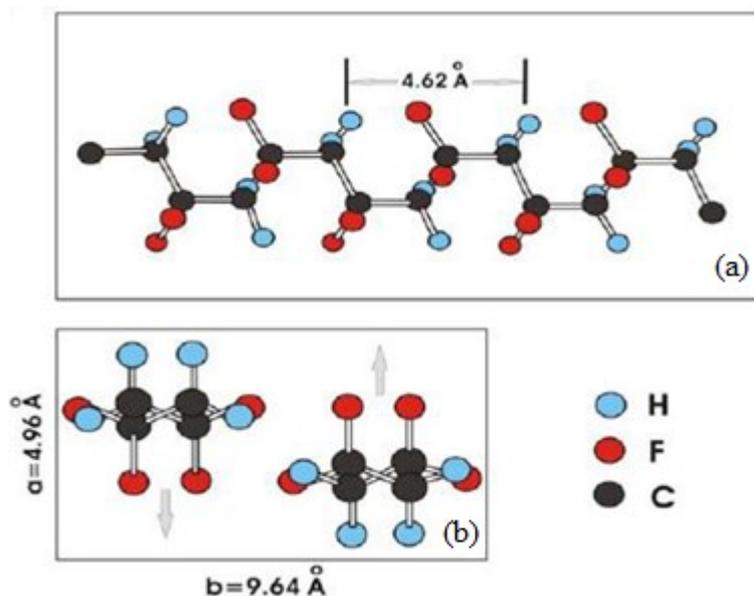
O PVDF é um polímero semicristalino com cristalinidade variando geralmente entre 35 a 70% (FERREIRA, 2011). As suas propriedades podem ser condicionadas pela massa molar e sua distribuição, irregularidades nas cadeias poliméricas e forma cristalina (HARPER, 2000;

DROBNY, 2009). Esse polímero apresenta notáveis propriedades químicas e mecânicas, sendo resistente à maioria das substâncias químicas e solventes, mesmo ácidos e bases fortes (WIEBECK, 2005).

Uma característica singular demonstrada pelo PVDF, dentre os polímeros sintéticos, é seu complexo polimorfismo cristalino, com quatro formas distintas, denominadas alfa, beta, gama e delta, que se caracterizam em função do método de processamento polimérico (ZHANG, 2002). As fases mais comuns são a alfa e a beta, as outras duas são obtidas em condições específicas. A seguir, são apresentadas características dessas fases:

**Fase alfa (ou fase II):** Esta fase possui uma estrutura cristalina apolar constituída por três eixos cristalográficos mutuamente perpendiculares, mas cada um com um comprimento específico, formando-se a partir do arrefecimento moderado ou rápido do fundido, e também por meio da evaporação de solvente. As cadeias estão dispostas em configuração trans-gauche (TGTG') de forma helicoidal, que permite maior afastamento entre os átomos de flúor. A mesma apresenta característica apolar devido ao seu empacotamento das cadeias originando momentos dipolares paralelos opostos (TIAN, 2004), como apresentado na Figura 2.4.

Figura 2.4: Arranjos poliméricos do PVDF na forma alfa (a) e de sua célula (b).

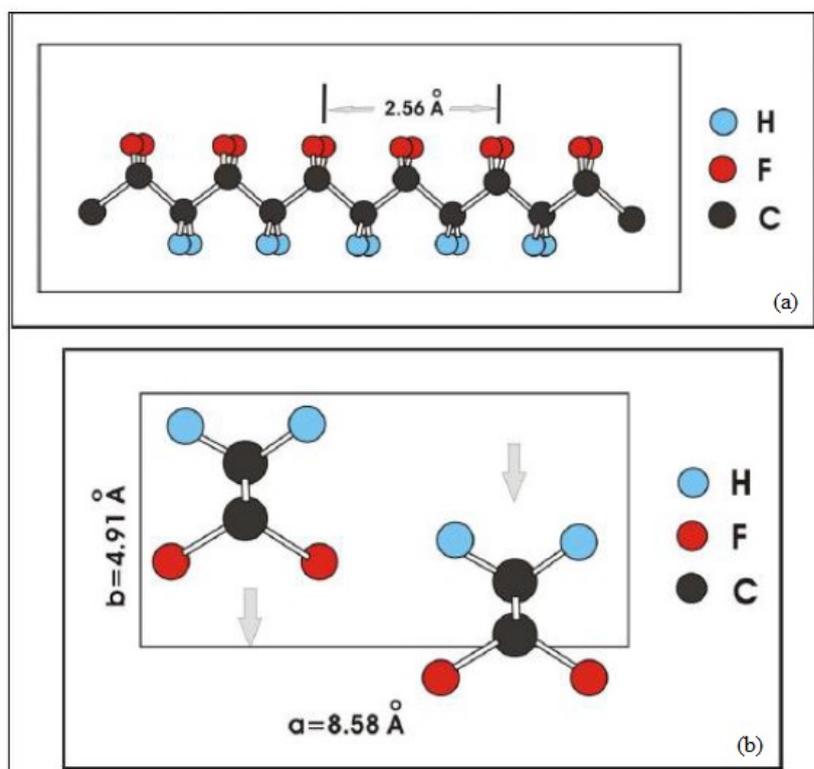


Fonte: LOVINGER, 1983.

**Fase beta (ou fase I):** Esta fase é dotada de ligações em ziguezague planar, formada pelas ligações trans-trans (TT) na cadeia principal, normalmente produzida a partir do estiramento

controlado da fase alfa. Esta é uma fase polar, ortorrômbica, assim como a fase II, na qual os átomos de flúor estão dispostos do lado oposto aos átomos de hidrogênio com um leve desvio causado pela deflexão de ligações carbono-flúor adjacentes. Esta corresponde a fase mais polar do PVDF, cuja célula unitária é constituída de duas cadeias totalmente trans, com os seus dipolos apontando na mesma direção, como apresenta a Figura 2.5 (HASEGAWA, 1972).

Figura 2.5: Arranjos poliméricos do PVDF na forma beta (a) e de sua célula (b).

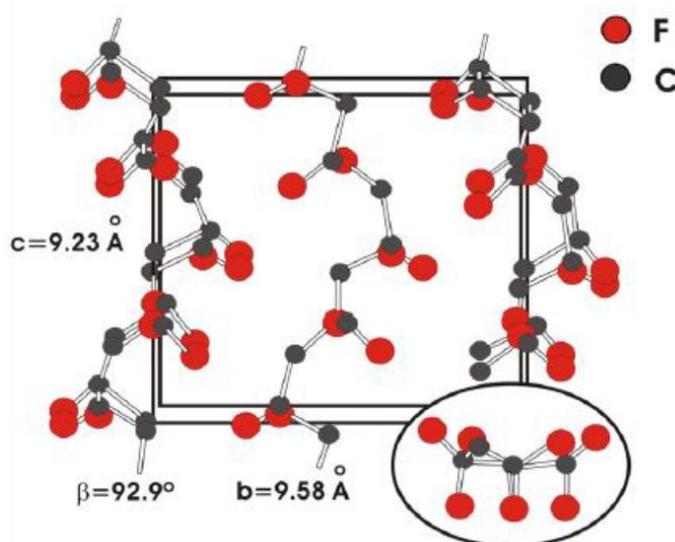


Fonte: LOVINGER, 1983.

Essa fase possui propriedades piezoelétricas e piroelétricas oriundas do dipolo formado pela orientação dos átomos de flúor, tornando-a bastante pesquisada para aplicações tecnológicas, como sensores, transdutores e atuadores poliméricos (LOVINGER, 1983).

**Fase gama (ou fase III):** Esta é uma fase polar, onde as cadeias poliméricas se dispõem em um arranjo conformacional  $T_3GT_3G$ , a cada três trans há um gauche, assim pode-se dizer que a fase gama é uma mistura da alfa com a beta. A Figura 2.6 apresenta um diagrama da fase gama, onde os hidrogênios são omitidos com o objetivo de simplificar a descrição geométrica.

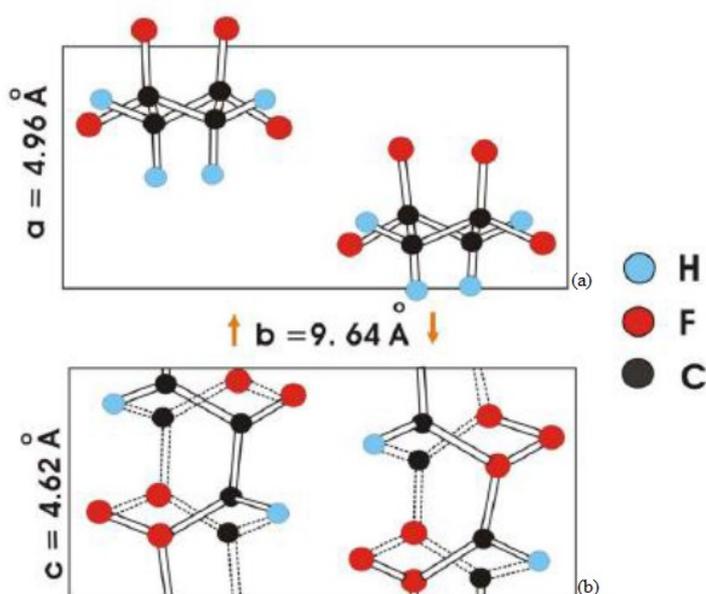
Figura 2.6: Arranjos poliméricos do PVDF na forma gama e em destaque sua célula unitária.



Fonte: LOVINGER, 1983.

**Fase delta (ou fase IV):** Esta pode ser obtida ao se expor a fase alfa a um intenso campo elétrico, que induz a inversão dos dipolos elétricos das cadeias organizadas na fase alfa, formando uma versão polarizada da mesma. Isso introduz a estrutura uma conformação idêntica à da fase alfa (TGTG'), com distinção na forma em que ocorre o empacotamento das cadeias, formando uma célula unitária ortorrômbica, representada na Figura 2.7.

Figura 2.7: Arranjos poliméricos do PVDF na forma gama (a) e de sua célula unitária (b).



Fonte: LOVINGER, 1983.

#### 2.1.4. Efeitos das radiações ionizantes em polímeros

A absorção de radiação de alta energia por polímeros produz excitação e ionização, os produtos desse processo são os reagentes químicos que iniciam os efeitos das radiações ionizantes nos polímeros. O elétron ejetado deve perder energia até alcançar o equilíbrio térmico. A recombinação geminada com o radical de cátion progenitor pode, então, ocorrer. É mais provável em substratos de baixa constante dielétrica. A molécula resultante excitada pode sofrer uma cisão de ligação homolítica ou heterolítica. Alternativamente, o cátion de origem pode sofrer decomposição espontânea, ou reações de íons com moléculas. O elétron inicialmente ejetado pode ser estabilizado pela interação com grupos polares, como uma espécie solvatada ou como um radical aniônico. A química da radiação que ocorre dentro de um material polimérico é, portanto, bastante complicada, envolvendo radicais neutros, cátions e ânions e espécies excitadas (REICHMANIS et al., 1993).

Embora a absorção da energia de radiação dependa apenas da densidade eletrônica do substrato e, portanto, ocorra espacialmente a uma escala molecular aleatória, as alterações químicas subsequentes não são aleatórias. Algumas ligações químicas e grupos são particularmente sensíveis a reações induzidas por radiação. Elas incluem COOH e C-X, em que X é um halogênio,  $-SO_2-$ ,  $NH_2$  e  $C=C$ . A especificidade espacial de reações químicas podem resultar da migração intramolecular ou intermolecular de energia ou espécies reativas tais como radicais livres ou íons (MILLER, 1959).

As alterações moleculares que ocorrem em polímeros como resultado de reações químicas induzidas por radiação podem ser classificadas como i) reticulação em cadeia, que produz um aumento no peso molecular e formação de uma rede macroscópica (a solubilidade do polímero diminui com o aumento da dose de radiação); ii) a cisão da cadeia, que efetua uma diminuição no peso molecular e, assim, altera substancialmente as propriedades dos materiais poliméricos (resistência, tanto à tração como à flexão, diminui, e aumenta a velocidade de dissolução num dado solvente). Para além destas alterações, a irradiação de polímeros irá frequentemente dar origem a produtos de moléculas pequenas, resultantes da cisão de ligações seguida de reações de abstração ou de combinação (ALLEN et al, 1992).

Quando polímeros são irradiados com altas doses, ocorrem alterações de absorção óptica na região do ultravioleta – visível e do infravermelho. A formação de radicais livres estáveis e ligações duplas é, na maioria dos casos, responsável pelas mudanças na absorção óptica. Ligações duplas  $C=C$  e conjugados (dupletos e tripletos) provocam o aparecimento de bandas

de absorção bem definidas nos espectros excitados entre 180 e 500 nm. No entanto são pouco proeminentes no infravermelho, normalmente entre 1600 e 1650  $\text{cm}^{-1}$  e entre 1800 e 1900  $\text{cm}^{-1}$ , devido ao fato das ligações C=C estarem no eixo da cadeia, que vai enrijecendo com o aumento da dose. Por outro lado, a oxidação das cadeias, normalmente laterais, por formação de ligações C=O, são bem visíveis no espectro de infravermelho entre 1600 e 1900  $\text{cm}^{-1}$ , e imperceptíveis no espectro UV-VIS. Suas intensidades IR aumentam em uma faixa maior de dose absorvida, pelo fato de suas vibrações moleculares estarem sempre livres, não sendo inibidas pelo enrijecimento das cadeias principais (SALA, 1996).

As informações relativas a tais processos podem proporcionar uma visão valiosa do mecanismo do processo de degradação induzida por radiação. Os produtos gasosos, como o  $\text{CO}_2$ , podem ser aprisionados no polímero, o que pode levar a subseqüentes fissuras devido a tensões locais acumuladas. As alterações estruturais no polímero, que irão acompanhar a formação de produtos de moléculas pequenas a partir do polímero ou ser produzidas por outras reações, podem causar alterações significativas nas propriedades do material (MAKUUCHI et al., 2012).

Mais especificamente no que diz respeito ao homopolímero PVDF, a química da radiação é bem estabelecida e contemplada por Forsythe (2000) e Lyons (1995). Polímeros totalmente fluorados (perfluorados), tais como poli (tetrafluoroetileno) (PTFE), experimentam degradação e perda de propriedades de tensão, mesmo após um nível relativamente baixo de dose de radiação (< 20 kGy) no vácuo, devido a reações de cisão de cadeia (FLORIN et al., 1961). Acredita-se que o mecanismo de degradação envolve a cisão de ligações C-F, gerando radicais de F altamente reativos que clivam as ligações C-C, produzindo grupos terminais saturados e ligações duplas terminais (FORSYTHE, 2000). Em comparação, o PVDF mantém propriedades de tração após irradiação à temperatura ambiente numa faixa de grandes doses devido à presença de átomos de hidrogênio extraíveis, que permitem a reticulação líquida (WANG, 1982; DUMAS, 2012).

Além de formação de ligações cruzadas, insaturação e evolução de HF, as alterações na cristalinidade também foram estudadas e descobriu-se que aumentam após irradiação com baixa dose e depois diminuem ligeiramente quando expostas a doses mais elevadas (ADEM et al., 1999; ZHAO et al., 2002). Pensa-se que a formação de pequenos cristalitos nas regiões amorfas seja responsável por um aumento inicial da cristalinidade (ZHAO et al., 2002). Para películas de homopolímero de PVDF orientadas comercialmente, as propriedades de tensão variaram muito nas direções paralela e perpendicular à orientação das fibrilas. As

propriedades de tensão sofrem alteração rapidamente após a irradiação, como resultado da orientação e sugere evitar o uso desses polímeros em ambientes radiativos enquanto estão sob estresse.

No caso de PVDF e copolímeros não orientados, não houve diferenças significativas nos efeitos da radiação sobre o alongamento e o estresse à ruptura. Todos estes materiais podem suportar doses menores que 200 kGy antes de alterações significativas de propriedades mecânicas se desenvolverem. A irradiação causou uma queda do ponto de fusão de todos os polímeros em todo o intervalo de dose estudado e uma tendência geral para fusão. Mais uma vez, todos os polímeros pareciam seguir tendências semelhantes. A dose necessária para cada um atingir uma fração solúvel arbitrária aumentou geralmente com a cristalinidade inicial, sugerindo que a estrutura química com esta série de polímeros não é tão importante quanto a cristalinidade.

Dessa forma, em termos de mudanças induzidas pela radiação, os homopolímeros de PVDF orientados e não orientados são os mais sensíveis, em relação aos não-orientados (GERALDES, 2008). Os copolímeros comportaram-se de forma semelhante em termos de variações nas propriedades de tração, mas o grau de formação da rede se apresenta inversamente proporcional a cristalinidade inicial, com exceção do copolímero de CTFE, que, apesar da baixa cristalinidade, apresenta menos reticulação (TIM et al., 2005).

## **2.2. Compósitos e nanocompósitos**

Um material composto, ou compósito, é um material constituído a partir de dois ou mais materiais com propriedades físicas ou químicas significativamente diferentes que, quando combinados, produzem um material com características distintas dos componentes individuais. Os componentes individuais permanecem separados e distintos dentro da estrutura composta. O novo material pode possuir algumas vantagens: exemplos comuns incluem materiais que são mais resistentes, mais leves ou menos dispendiosos quando comparados com materiais tradicionais (CHACON, 2008).

O nanocompósito é um material sólido multifásico onde uma das fases possui uma, duas ou três dimensões inferiores a 100 nm ou estruturas com distâncias de repetição na ordem de  $10^{-9}$  m entre as diferentes fases que compõem o material. Esta definição pode incluir meios porosos, colóides, géis e copolímeros, mas é convencionalmente definida pela combinação

sólida de uma matriz a granel e fases nano-dimensionais que diferem nas propriedades devido a variações estruturais e químicas. As propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, óticas, eletroquímicas, catalíticas do nanocompósito diferirão marcadamente daquela dos materiais componentes (CAMARGO et al., 2009).

Os nanocompósitos são encontrados na natureza, por exemplo na estrutura da concha e do osso do abalone. O uso de materiais ricos em nanopartículas antecede a compreensão da natureza física e química destes materiais. Jose-Yacaman et al. (1996) investigaram a origem da profundidade de cor e a resistência a ácidos e bio-corrosão da tinta azul Maya, atribuindo-a a um mecanismo de nanopartículas. A partir de meados da década de 1950, foram utilizadas organo-argilas em escala nanométrica para controlar o fluxo de soluções poliméricas ou a constituição de géis (THENG, 1979).

Em termos mecânicos, os nanocompósitos diferem dos materiais compósitos convencionais devido à grande razão superfície/volume. Esta grande quantidade de área de superfície de reforço significa que uma quantidade relativamente pequena de reforço em nanoescala pode ter um efeito observável nas propriedades macroscópicas do compósito. Por exemplo, a adição de nanotubos de carbono melhora a condutividade elétrica e térmica. Outros tipos de nanopartículas pode resultar numa melhoria das propriedades óticas, dielétricas, resistência ao calor ou propriedades mecânicas tais como a rigidez e resistência ao desgaste e danos. Em geral, o nano-reforço é disperso na matriz durante o processamento. A percentagem em peso dos nanoparticulados introduzidos pode permanecer muito baixa (da ordem de 0,5% a 5%) devido ao baixo limiar de percolação da carga (CAMARGO et al., 2009).

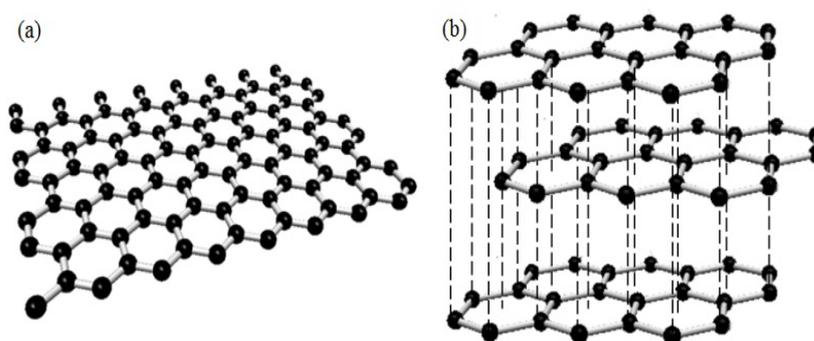
As nanopartículas quando dispersas em matrizes poliméricas promovem alterações nas propriedades das mesmas, relacionadas com a interação química entre elas. Estes tipos de interações podem influenciar a dinâmica molecular do polímero resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas (ESTEVEZ et al., 2004).

### **2.3. Grafeno e Óxido de grafeno (OG)**

O grafeno é uma folha com espessura de um átomo de carbono hibridizado em  $sp^2$ , que é ligado covalentemente a outros três com um comprimento de ligação carbono-carbono de 0,142 nm, formando uma estrutura de anel hexagonal. O grafite, um cristal com estrutura em

camadas tridimensionais, é formado pelo empilhando de folhas bidimensionais de grafeno, como apresentado na Figura 2.8. As folhas de grafeno adjacentes em grafite são mantidas juntas por forças fracas de van der Waals com a distância de separação de 0,335 nm entre cada camada (FUCHS et al., 2017).

Figura 2.8: Estrutura do grafeno (a) e do grafite (b).



Fonte: KUMAR et al., 2016.

O grafeno foi descoberto pela primeira vez em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004), mas o que realmente despertou atenção é que suas propriedades são distintas e importantes. Resumidamente, ele é resistente, rígido, fino, quase completamente transparente, leve e um condutor de eletricidade e calor. Ele também é dotado de propriedades eletrônicas diferentes.

Enquanto a grafite é um material baseado em carbono tridimensional, composto de milhões de camadas de grafeno, o óxido de grafite é um pouco diferente. Pela oxidação do grafite por meio de fortes agentes oxidantes, são introduzidas funcionalidades oxigenadas na estrutura de grafite que não só expandem a separação de camadas, mas também tornam o material hidrofílico, ou seja, pode ser disperso em água. Esta propriedade permite que o óxido de grafite seja esfoliado em água, produzindo, em última instância, grafeno simples ou de poucas camadas, conhecido como óxido de grafeno (OG). A principal diferença entre o óxido de grafite e o óxido de grafeno é o número de camadas. Embora o óxido de grafite seja um sistema de camadas múltiplas numa dispersão de óxido de grafeno, podem ser encontrados alguns flocos de camadas e flocos de monocamadas.

Uma das vantagens do óxido de grafeno é a sua fácil dispersão em água e outros solventes orgânicos, bem como em diferentes matrizes, devido à presença das funcionalidades de

oxigênio. Isto permanece como uma propriedade muito importante quando se mistura o material com matrizes cerâmicas ou poliméricas com o intuito de melhorar as suas propriedades elétricas e mecânicas (CHOI et al., 2011).

Por outro lado, em termos de condutividade elétrica, o óxido de grafeno é frequentemente descrito como um isolante elétrico, devido à interrupção de suas redes de ligação  $sp^2$ . A fim de recuperar a rede hexagonal em favo de mel, e com ela a condutividade elétrica, a redução do óxido de grafeno tem de ser alcançada. Deve ser levado em conta que, uma vez que a maioria dos grupos de oxigênio são removidos, o óxido de grafeno reduzido é mais difícil de dispersar devido à sua tendência para criar agregados. Para que o óxido de grafeno seja utilizável como intermediário na criação de folhas de grafeno monocamadas ou de poucas camadas, é importante desenvolver um processo de oxidação e redução que seja capaz de separar camadas individuais de carbono e depois isolá-las sem modificar a sua estrutura. Até agora, enquanto a redução química do óxido de grafeno é atualmente vista como o método mais adequado de produção em massa de grafeno, tem sido difícil para os cientistas completar a tarefa de produzir folhas de grafeno da mesma qualidade que a esfoliação mecânica, por exemplo, mas em uma escala muito maior. Uma vez superada esta questão, espera-se que o grafeno seja mais utilizado em aplicações comerciais e industriais (FUENTE, 2017). O grafeno pode absorver 2,3 % da luz incidente na região do visível (NAIR et al., 2008).

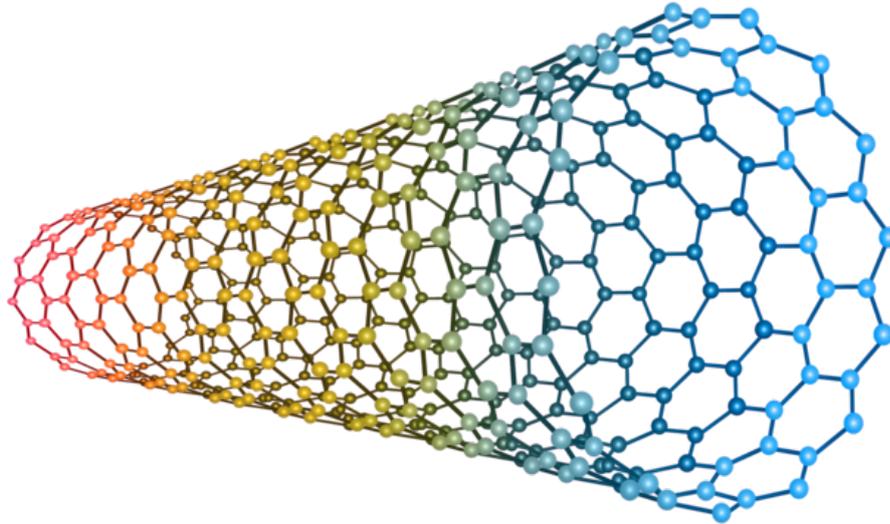
#### **2.4. Nanotubos de carbono (NTC)**

A descoberta de nanotubos de carbono (NTC) em 1991 (IJIMA, 1991) abriu uma nova era na ciência dos materiais. Estas estruturas têm uma série de propriedades eletrônicas, magnéticas e mecânicas: os NTC são pelo menos 100 vezes mais resistentes que o aço, mas com apenas um sexto do peso do mesmo; assim, as fibras do nanotubo podem reforçar quase todo o tipo de material. Nanotubos podem conduzir calor e eletricidade muito melhor que o cobre e já estão sendo utilizados em polímeros para controlar ou aumentar a condutividade.

Um nanotubo de carbono é um material em forma de tubo, feito de carbono, mais especificamente de folhas de grafeno, com um diâmetro na escala nanométrica, mas pode ser tão longo quanto centenas de microns. Os nanotubos de carbono têm muitas estruturas, diferindo em comprimento, espessura e número de camadas. As características dos nanotubos podem ser diferentes dependendo de como a folha de grafeno se enrolou para formar o tubo,

fazendo com que ele expresse uma característica metálica ou de semicondutor. A estrutura de um nanotubo de carbono está ilustrada na Figura 2.9.

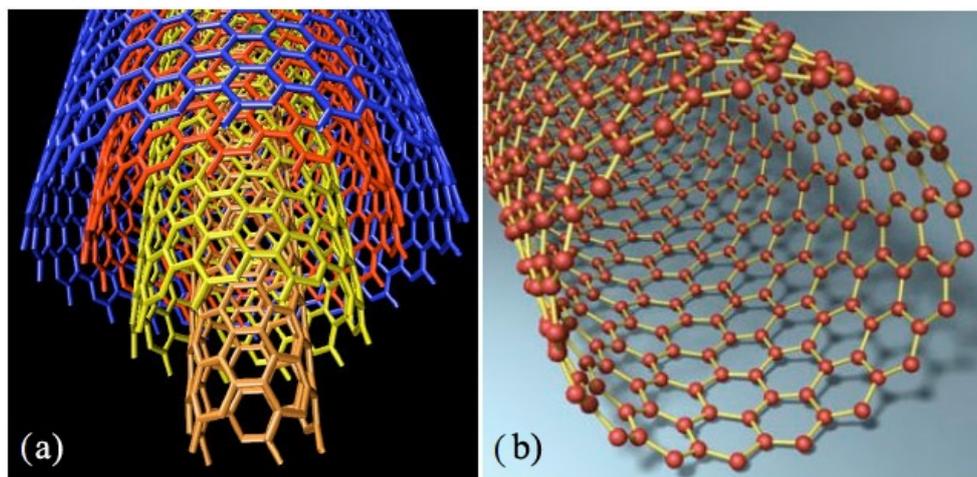
Figura 2.9: Estrutura de um nanotubo de carbono.



Fonte: WAGNER, 2017.

Existem muitos tipos diferentes de nanotubos de carbono, mas normalmente são categorizados como nanotubos de paredes únicas (SWCNT) ou multi-paredes (MWCNT), como apresenta a Figura 2.10. Um nanotubo de carbono de parede única é como uma palha regular, ele tem apenas uma camada, ou parede. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas são uma coleção de tubos alinhados de diâmetros que aumentam continuamente.

Figura 2.10: Nanotubos de carbono em paredes múltiplas (a) e única parede (b).



Fonte: IMAT, 2017.

Para aplicações como materiais estruturais, devido ao custo elevado dos NTC, têm sido desenvolvidos compósitos de NTCs com diversos materiais poliméricos. A NASA investiu elevados recursos financeiros para desenvolver os NTC dispersos em matriz polimérica para aplicações como a missão Mars (DRESSLHAUS et al., 2004). Antes disso, compósitos polímeros/NTC atraíram considerável atenção devido às suas propriedades mecânicas e multifuncionais e às fortes interações conseguidas entre a matriz e os NTC, resultando em uma microestrutura em nano-escala com área interfacial extremamente grande; como reportado por Wagner et al. (1998). Neste trabalho, eles estudaram a fragmentação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) dispersos dentro de filmes finos poliméricos e observaram para os compósitos polímero/NTC uma tensão de cisalhamento interfacial da ordem de 500 MPa, que é muito maior do que compósitos com fibras tradicionais e sugeriram que estes resultados foram proporcionados por uma boa ligação entre os NTC e a matriz polimérica. No entanto, os NTC se aglomeram com muita facilidade, formando pacotes concentrados na matriz e provocando defeitos nos compósitos, desta forma limitam a eficiência dos NTC em matrizes poliméricas (QIAN et al., 2000). Assim, os nanocompósitos poliméricos representam uma nova classe de materiais compostos, que está recebendo uma atenção significativa tanto na pesquisa como na indústria.

Dentre os polímeros mais utilizados para matriz de reforço baseadas em NTC podemos citar o Epóxi formando nanocompósitos com MWCNT (WU et al., 2011; SANTOS et al., 2011), o metacrilato de polimetilo (PMMA) com nanotubo de carbono de parede simples (SWNTC) dispersos (PRADHAN et al., 2010) e a poliamida reforçada com MWCNTs

(PARK et al., 2010). Nestes estudos foi observado que a presença de NTC nas cadeias do polímero atua como um agente de nucleação de fases cristalinas que nem sempre são as mesmas do polímero puro, para polímeros polimorfos, a presença dos NTCs pode desencadear o crescimento de fases cristalinas diferentes da esperada para o polímero puro (GRADY, 2012). Esta possibilidade de indução de formações cristalinas em diferentes conformações é interessante; por exemplo, o PVDF é um polímero conhecidamente polimorfo e suas propriedades piezoelétricas tem relação direta com sua fase cristalina. Por outro lado, considerando o alto custo de produção de nanocompósitos com NTC em grande escala, torna conveniente o estudo da produção de nanocompósitos com óxido de grafeno. O grafeno possui propriedades comparáveis às dos NTC e preferíveis em relação a eles no que se refere à condutividade térmica e elétrica (KUILLA et al., 2010). As propriedades do grafeno se refletem na produção de nanocompósitos polímero/óxido de grafeno com propriedades elevadas em relação aos polímeros puros. No entanto, a melhoria das propriedades físico-químicas dos compósitos polímero/OG depende da distribuição homogênea das camadas de óxido de grafeno na matriz polimérica, bem como uma boa interação interfacial entre as fases (BATISTA, 2012; KIM, 2010).

## **2.5. Técnicas analíticas para a caracterização de nanocompósitos**

Nesta seção são apresentadas breves considerações sobre as técnicas analíticas empregadas nesta tese para a caracterização de nanocompósitos.

### **2.5.1. Microscopia eletrônica de varredura**

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um dispositivo capaz de produzir imagens de alta ampliação, com até 300.000 vezes. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, uma vez que, o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, diferentemente do convencional imageamento via radiação eletromagnética.

O princípio operacional do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio, eletrodo negativo, mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de tensão elétrica permite a

aceleração dos elétrons e também provoca o aquecimento do filamento. O eletrodo positivo atrai intensamente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao mesmo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota, conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100 nm até em torno de 5  $\mu\text{m}$  para dentro da superfície da amostra. A dimensão do volume de interação depende da energia dos elétrons, do número atômico dos átomos da amostra e da sua densidade. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons secundários, elétrons retro espalhados, elétrons Auger, raios-X *Bremstrahlung*, raios X característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta e fônons, além de provocar o aquecimento da amostra (DEDAVID et al., 2017).

A corrente de feixe absorvida pela amostra também pode ser detectada e usada para criar imagens da distribuição da corrente na amostra. Amplificadores eletrônicos de vários tipos são utilizados para amplificar os sinais, que são exibidos como variações de brilho em um monitor de computador. Cada pixel da memória de vídeo do computador é sincronizado com a posição do feixe na amostra no microscópio e a imagem resultante é, portanto, um mapa de distribuição da intensidade do sinal, que está sendo emitido a partir da área escaneada da amostra.

### **2.5.2. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier**

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que é utilizada para obter o espectro em infravermelho de absorção ou emissão de um sólido, líquido ou gás. Um espectrômetro FTIR coleta simultaneamente dados de alta resolução espectral em uma ampla faixa espectral. Isto confere uma vantagem significativa sobre um espectrômetro dispersivo que mede a intensidade numa faixa estreita de comprimentos de onda de cada vez (GAUGLITZ et al., 2017).

O termo espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier origina-se do fato de que é necessária uma transformada de Fourier para converter os dados brutos no espectro real.

O objetivo de qualquer espectroscopia de absorção é medir o quão bem uma amostra absorve a luz em cada comprimento de onda. A maneira mais direta de fazer isso é lançar um feixe monocromático de luz em uma amostra, medir a quantidade de luz que é absorvida e repetir para diferentes comprimentos de onda.

A espectroscopia de transformada de Fourier é uma maneira menos intuitiva de obter a mesma informação. Ao invés de lançar um feixe de luz monocromático na amostra, esta técnica lança um feixe contendo muitas frequências de luz de uma só vez, e mede o quanto desse feixe é absorvido pela amostra. Em seguida, o feixe é modificado para conter uma combinação diferente de frequências, dando um segundo conjunto de dados. Este processo é repetido muitas vezes. Depois, por meio de um computador esses dados são tratados no sentido de inferir a absorção em cada comprimento de onda.

O feixe descrito acima é gerado começando com uma fonte de luz de banda larga, uma contendo o espectro completo de comprimentos de onda a serem medidos. A luz brilha em um interferômetro Michelson. À medida que este espelho se move, cada comprimento de onda de luz no feixe é periodicamente bloqueado e transmitido pelo interferômetro, devido à interferência de ondas. Diferentes comprimentos de onda são modulados a taxas diferentes, de modo que em cada momento o feixe que sai do interferômetro tem um espectro diferente (OREGON, 2017).

O processamento computacional é necessário para transformar os dados brutos, absorção de luz para cada posição do espelho, e para cada comprimento de onda no resultado desejado. O processamento necessário se dá por um algoritmo comum, associado à transformada de Fourier.

### **2.5.3. Espectrofotometria ultravioleta-visível**

A espectrofotometria ultravioleta-visível UV-Vis refere-se à espectroscopia de absorção ou espectroscopia de reflectância na região espectral ultravioleta - visível . Isto significa que ele emprega feixes de luz nas faixas visível e adjacente, perto do ultravioleta e próximo ao infravermelho (GAUGLITZ, 2017).

O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, a mesma é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda, ou uma faixa de

comprimentos de ondas, atravessa a amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A partir dessa informação, a absorbância é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimentos de onda (PATONAY et al., 2017).

#### 2.5.4. Análises térmicas

A análise térmica é um conjunto de técnicas que estudam as propriedades dos materiais perante variações de temperatura. Apresenta-se a seguir três técnicas de investigação térmica (DENARI, 2017):

- **Análise gravimétrica (TG):** consiste em avaliar a perda e/ou ganho de massa em uma amostra em função do tempo ou temperatura. O equipamento para tal é composto fundamentalmente por uma termobalança, que permite a medida de massa em função de um resfriamento ou aquecimento.
- **Análise térmica diferencial (DTA):** consiste em determinar continuamente a diferença entre as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos em um forno.
- **Calorimetria exploratória diferencial (DSC):** consiste em investigar as variações de entalpia da amostra, que são monitoradas em relação a um material termicamente inerte de referência enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

Ressalta-se a evidente diferença entre a DSC e a DTA, a primeira é um método associado a medidas de diferenças de energia, enquanto a segunda, são registradas diferenças de temperatura.

#### 2.5.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é usada para observar os modos de baixa frequência de vibração, rotação, e outros em um sistema. Ela é comumente utilizada para fornecer uma espécie de impressão digital por meio da qual as moléculas podem ser identificadas.

A técnica se baseia em espalhamento inelástico, ou espalhamento Raman, de luz monocromática, geralmente de um laser, na faixa do visível, infravermelho próximo ou ultravioleta próximo. A luz laser interage com as vibrações moleculares, fônons ou outras excitações no sistema, resultando na energia dos fótons sendo deslocada para cima ou para baixo. A mudança de energia fornece informações sobre os modos vibracionais no sistema (GAUGLITZ, 2017).

### **2.5.6. Análise por difração de raios X (DRX)**

A análise DRX é baseada na interferência construtiva entre raios X monocromáticos e uma amostra cristalina. Os raios X são gerados por um tubo de raios catódicos, filtrados para produzir radiação monocromática, colimados para concentrar e direcionar o feixe para a amostra. A interação dos raios incidentes com a amostra produz interferência construtiva, e um raio difratado, quando as condições satisfazem a Lei de Bragg. Esta relaciona o comprimento de onda da radiação eletromagnética ao ângulo de difração e ao espaçamento da rede em uma amostra cristalina.

O padrão de difração de raios X característico gerado numa análise por DRX típica proporciona uma "impressão digital" única dos cristais presentes na amostra. Quando interpretada adequadamente, em comparação com padrões de referência (padrão) e medições, esta impressão digital permite a identificação da forma cristalina da amostra (TEIXEIRA, 2014).

## **2.6. Dosimetria gama de altas doses**

As aplicações da irradiação gama incluem a irradiação de alimentos (biossegurança), agricultura, horticultura, radiobiologia (incluindo estudos em animais), dosimetria em radioterapia, modificação de polímeros, desenvolvimento de vacinas, dispositivos médicos e biotecnologias, como exemplo podem incluir-se métodos de esterilização de insetos, esterilização de instrumentos médicos e tecido humano congelado (BIKIT, 2012).

Comumente dois tipos de fontes de radiação gama tem sido aplicadas a processos industriais: fontes baseadas em radionuclídeos, como Co-60 e aceleradores de elétrons, que geram fótons gama por meio de radiação de frenagem.

Com o foco na aplicação da radiação, considerando que uma inapropriada quantidade de dose não fornecerá o efeito desejado, é necessário uma precisa determinação da quantidade energética depositada no alvo para garantir a qualidade dos processos. Essa motivação, estabeleceu a nomenclatura da irradiação quanto a faixa dosimétrica (MCLAUGHLIN, 1981). Assim, a dosimetria de baixa dose está compreendida entre 10 Gy a 1 kGy, a de média dose entre 1 a 10 kGy e a de alta dose entre 10 a 100 kGy (TRS 409).

Uma vez que o corpo humano tem aproximadamente 70% de água e tem uma densidade total próxima de  $1 \text{ g/cm}^3$ , a medição da dose é geralmente calculada e calibrada como dose para a água. Os laboratórios fornecem fatores de calibração para câmaras de ionização e outros dispositivos de medição para converter a leitura do instrumento em dose absorvida. A calibração de instrumentos é sempre feita com a utilização de instrumentos padrões, que são classificados em categorias: os padrões primários, secundários, terciários e os padrões nacionais. Os padrões primários são instrumentos absolutos da mais alta qualidade metrológica. Eles são utilizados para calibração dos padrões secundários nos laboratórios de padronização primária. Os padrões secundários são instrumentos calibrados em comparação com os padrões primários e são utilizados, pelos laboratórios de padronização secundária, para prestação de serviços de calibração de instrumentos. Os padrões terciários são instrumentos calibrados em comparação com os padrões secundários e são utilizados nas medições rotineiras. Os padrões nacionais são instrumentos designados por uma autoridade nacional para representar, no país, o valor de todos os padrões de certa grandeza.

As intercomparações dosimétricas estabeleceram os primeiros parâmetros para dosimetria de altas doses e, por fim, recomendaram o estudo de novos sistemas dosimétricos que possam ser utilizados tanto em dosimetria gama como de elétrons e que possuam características próximas das ideais (MILLER, 1982).

Há, por exemplo, o problema comum a todos os sistemas conhecidos, relacionado ao desvanecimento do sinal que fornece a informação acerca da dose absorvida. Esta limitação é um dos motivos pelos quais ainda são realizadas investigações de novos materiais com potencial dosimétrico para uso em irradiadores industriais (BATISTA, 2012), como abordado nesta tese quanto a aplicação do PVDF/OG na dosimetria em altas doses.

## 2.7. Conceitos da atenuação da radiação eletromagnética

Para um feixe monoenergético de fótons, a variação na intensidade  $dI$  de um feixe de raios X, devido a uma penetração  $x$  em um material, pode ser expressa como segue:

$$dI(x) = -I(x) n \sigma dx, \quad (1)$$

onde  $I(x)$  representa a intensidade do feixe,  $n$  o número de átomos por volume,  $\sigma$  o fator de proporcionalidade que reflete a probabilidade total de interação do fóton e  $dx$  o incremento infinitesimal de espessura do material atravessado pelo feixe.

A equação diferencial expressa na Equação 1 é separável e sua solução é apresentada por:

$$I(x) = I_0 e^{-n\sigma x}, \quad (2)$$

onde  $I_0$  represente a intensidade do feixe anterior a atenuação.

O produto entre  $n$  e  $\sigma$  é denominado coeficiente de atenuação linear  $\mu$ . Então, escreve-se:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}, \quad (3)$$

O coeficiente de atenuação linear  $\mu$  descreve a fração de um feixe de raios X ou gama que é absorvido ou espalhado por unidade de espessura do absorvedor.

Às vezes, os coeficientes de atenuação linear podem ser encontrados na literatura. Contudo, é frequentemente mais simples localizar dados de atenuação em termos do coeficiente de atenuação de massa. Tabelas e gráficos dos coeficientes de atenuação de massa para todos os elementos  $Z = 1$  a 92, e para compostos e misturas de interesse radiológico estão disponíveis no site do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, 2017). As tabelas no site do NIST cobrem energias de fótons (raios-X, raios gama, *bremsstrahlung*) de 1 keV a 20 MeV. Um coeficiente de atenuação em massa pode ser facilmente convertido para um coeficiente de atenuação linear. Uma vez que um coeficiente de atenuação linear é dependente da densidade do material, o coeficiente de atenuação de

massa é frequentemente relatado por conveniência. Considere a água, por exemplo; a atenuação linear para o vapor de água é muito mais baixa do que é para o gelo porque as moléculas são mais espalhadas no vapor, assim a possibilidade de um encontro do fóton com uma partícula da água é menor. A normalização de  $\mu$ , dividindo-a pela densidade do elemento ou composto, produzirá um valor que é constante para um determinado elemento ou composto. Esta constante ( $\mu/\rho$ ) é conhecida como o coeficiente de atenuação de massa e tem unidade de área por massa (TURNER, 2007). Com isso, a Equação 3 pode ser reescrita como segue:

$$I(x) = I_0 e^{-(\mu/\rho) \rho x}, \quad (4)$$

sendo que:

$$(\mu/\rho) = -\ln[I(x)/I_0]/\rho x. \quad (5)$$

Empregando o conceito da camada semi-redutora, definida como a espessura de material  $x_{1/2}$  necessária para que a intensidade da radiação diminua pela metade, a Equação 5 permite a relação:

$$(\mu/\rho) = \ln[2]/\rho x_{1/2}. \quad (6)$$

Por meio da Equação 6, pode-se determinar o coeficiente de atenuação de massa, a partir da densidade do material e da camada semi-redutora. Ademais, a página eletrônica do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST, 2017) disponibiliza um simulador de cálculo de coeficiente de atenuação mássico para qualquer elemento químico, composto ou mistura.

## 2.8. Compósitos atenuadores de radiação

Dentre todos os materiais nanocompósitos, os de base polimérica são os mais investigados atualmente. Eles são usados em microeletrônica, dispositivos ópticos, películas resistentes a abrasão, setor automotivo, embalagens de alimentos, dispositivos médicos, etc. Recentemente, nanocompósitos poliméricos têm demonstrado ser bons candidatos para aplicações em tecidos radiopacos, particularmente em raios X diagnóstico na faixa de 15 a 120 kV. Devido aos efeitos deletérios dos raios X, seu uso em diagnóstico médico requer a proteção de pacientes e operadores. Neste sentido, tecidos feitos de chumbo são largamente utilizados para esta proteção. Devido à toxicidade do chumbo, exemplificados na forma de desordem neural, falência dos rins, anemia e outros, existe uma demanda pelo desenvolvimento de materiais mais leves e biocompatíveis.

No passado recente foram desenvolvidos diversos tecidos radiopacos sem chumbo adequados para a atenuação de raios X, por exemplo, KIM et al., em 2015 e AZMAN et al. em 2013, demonstraram a habilidade de atenuação de raios X de nanocompósitos contendo o elastômero poliolefina disperso em matriz polimérica de acetato de polietileno-vinila contendo tungstênio. Eles atribuíram o aumento da capacidade de atenuação de raios X ao efeito de estrutura multicamadas do tungstênio utilizado. Num outro exemplo, Akbulut et al, em 2015, compararam as propriedades da argila, fumo de sílica e cimento na atenuação de raios gama. Nesse estudo ficou demonstrado que a máxima atenuação foi obtida para uma mistura de argila e argila reforçada com cimento branco. Por outro lado, Sambhudevan et al, em 2016, demonstraram que a borracha natural modificada com terra rara contendo nanopartículas de óxido de gadolínio modificado com ácido metacrílico possui boas propriedades de atenuação na faixa de raios X. Por último podemos citar os nanocompósitos de P(VDF-TrFE)/ZrO<sub>2</sub>-MMA e P(VDF-TrFE)/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desenvolvidos recentemente no CDTN, em parceria com o DEN-UFMG (FONTAINHA, 2016). No nanocompósito preenchido com nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> encapsulados com ácido metacrílico, ficou demonstrado que amostras com 1,0 mm de espessura são capazes de atenuar 60% de um feixe de raios X com energia média de de 40 keV. Já o nanocompósito preenchido com nanopartículas de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com espessura de 0,5mm foi possível atenuar 41% do feixe de raios X com energia média de 33 keV.

## 2.9. Dosimetria polimérica para altas doses

Dosímetros poliméricos, tendo como matriz copolímeros do PVDF, foram desenvolvidos nos últimos anos para aplicação em dosimetria gama de altas doses numa investigação realizada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) em parceria com o Departamento de Engenharia Nuclear (DEN/UFMG). Neste sentido, foram estudados os copolímeros P(VDF-TrFE), (MEDEIROS, 2010) e o P(VDF-HFP), (LIZ, 2011). Além dos copolímeros do PVDF, também foram desenvolvidos dosímetros poliméricos fotoluminescentes como o polímero alifático-aromático biodegradável PBAT (SCHIMITBERGER, 2015) e Blendas de MEH-PPV/PBAT (SCHIMITBERGER, 2013).

Algumas características dos principais dosímetros utilizados para altas doses, separados entre líquidos e sólidos são apresentados na Tabela 2.3. Nesta, notam-se a faixa de dose absorvida e taxa de dose absorvida recomendada para cada tipo de sistema, assim como o nível de precisão, método de análise utilizado na leitura dos dosímetros e sua dependência em relação à temperatura de irradiação.

Tabela 2.3 - Características dos principais dosímetros para altas doses.

<b>Características de Alguns Dosímetros Líquidos</b>					
<b>Dosímetro</b>	<b>Método de Análise</b>	<b>Faixa de Dose Absorvida Recomendada (kGy)</b>	<b>Taxa de Dose Absorvida Recomendada (Gy.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Dependência da Temperatura de Irradiação (°C<sup>-1</sup>)</b>	<b>Nível de Precisão Nominal</b>
Fricke (Sulfato Ferroso)	Espectrofotometria UV	$4.10^{-2} - 4.10^{-1}$	$\leq 10^6$	+0,16%	2 – 3%
Sulfato Ferroso Oxigenado	Espectrofotometria UV	$4.10^{-2} - 2$	$\leq 10^7$	+0,16%	2 – 3%
Super Fricke (Sulfato Ferroso e Cobre)	Espectrofotometria UV	$5.10^{-1} - 5$	$\leq 10^6$	+0,20%	2 – 3%
Sulfato Cerico-Ceroso	Espectrofotometria UV ou Eletroquímico	$1 - 10^3$	Depende (Ce <sup>+3</sup> )		3 – 5 %
Dicromato de Potássio	Espectrofotometria UV	$5 - 5.10^1$	0,70 – 500	-020%	3 – 5 %
Dicromato de Prata	Espectrofotometria UV	$1 - 10^{-1}$		-0,20%	3 – 5 %
Ácido Oxálico	Titulação Potenciométrica	$5 - 10^3$	$1.0 - 10^8$	-0,07%	$\approx 5$
Clorobenzeno	Oscilometria	$1 - 10^2$	Vários		$\approx 5$
<b>Características de Alguns Dosímetros Sólidos</b>					
Amino ácidos	EPR	$10^{-3} - 10^{-2}$	$\leq 10^8$	+0,20 – 0,30%	3 – 5%
Amino ácidos	Lioluminescência		$\leq 10^3$	+0,35%	$\approx 5$
Fluoreto de Lítio (LiF)	Termoluminescência	$10^{-9} - 1.0$	$\leq 10$		
Fluoreto de Lítio (LiF)	Espectrofotometria	$1 - 10^3$	$\leq 10^{10}$		$\approx 5$
Polimetil-metacrilato (PMMA)	Espectrofotometria UV	$1 - 10^2$	$\leq 10^6$		$\approx 5$
Polimetil-metacrilato (PMMA)	Espectrofotometria VIS	$1 - 5.10^1$	$\leq 10^6$		$\approx 5$

Fonte: (AIEA, TR409, 2002).

### 3. METODOLOGIA

O capítulo a seguir relata a preparação das amostras e também as técnicas de caracterização utilizadas. Em relação à produção das amostras, foram considerados os procedimentos realizados na confecção das amostras do compósito PVDG /OG e o processo de irradiação. No que se refere aos métodos experimentais são descritos os princípios físicos e técnicos aplicados aos materiais poliméricos.

#### 3.1. Preparação das amostras

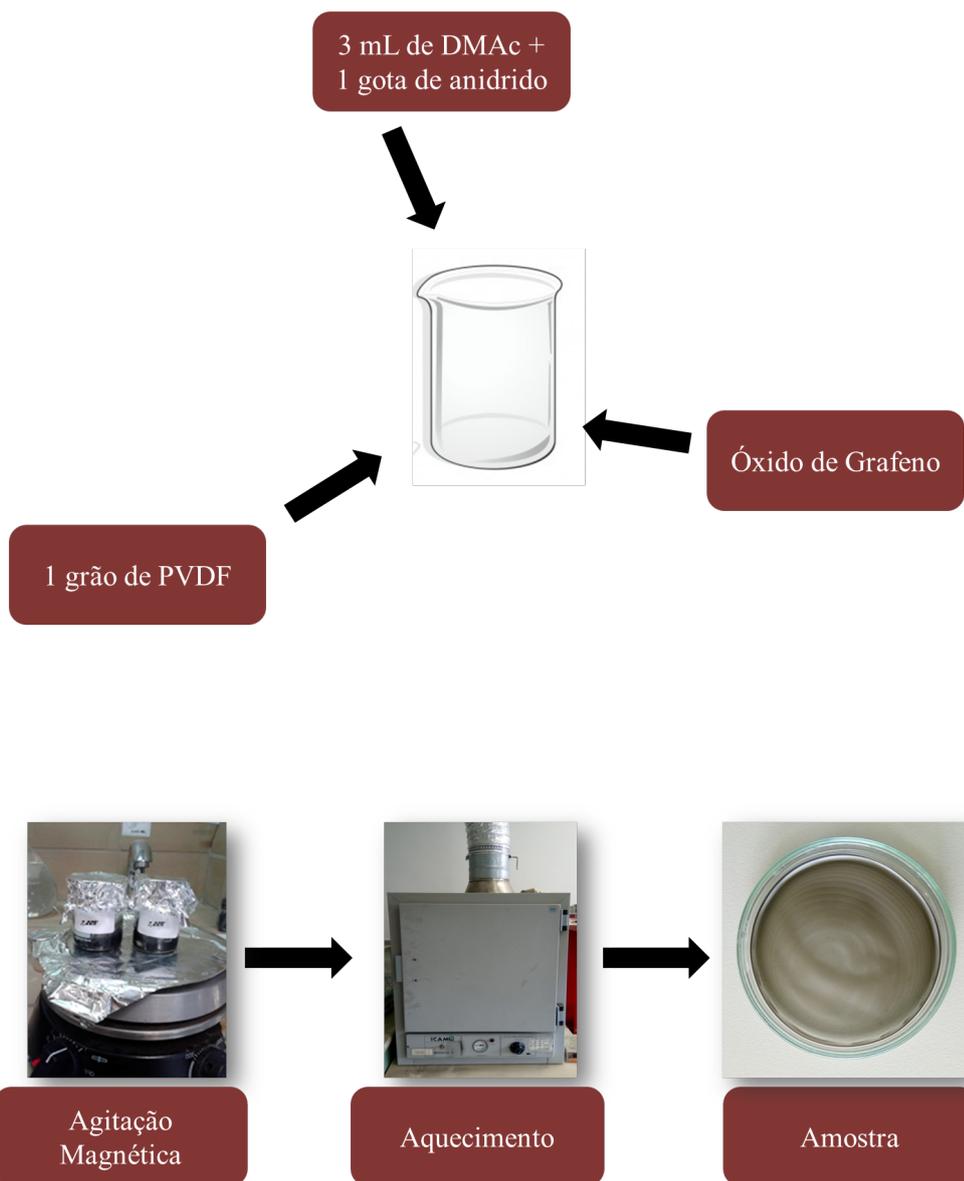
Os filmes de nanocompósitos foram desenvolvidos no Laboratório de Síntese do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN /CNEN – MG). O processo de produção das amostras de compósitos do PVDF/OG teve como base polímeros fornecidos pela indústria francesa ATOCHEM na forma granular, com massa de aproximadamente 52 mg por grão e produzidas pelo método de dissolução em solvente. O procedimento consistiu em empregar um recipiente de vidro, com fundo plano apropriadamente limpo, introduzir-se um grão de polímero e em seguida adicionar-se 3 mL de dimetilacetamida (DMAc) com 1 gota de anidrido acético. O recipiente foi tampado com papel alumínio e armazenado em uma estufa a 60 °C. Após a dissolução foi adicionado o OG disperso em surfactantes.

Após adicionar o OG, armazenamos a mistura na estufa por mais 12 horas. Após a completa dissolução do OG são feitos alguns furos no papel alumínio para permitir a gradativa evaporação do solvente, até que se forme um filme no fundo do recipiente de vidro ou teflon. Este processo é concluído entre 6 a 7 dias. Foi necessário o uso de agitador magnético para acelerar e melhorar a dissolução do OG na solução de polímero e solvente. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma dos métodos principais adotados na síntese das amostras.

As amostras, contendo OG utilizadas nas sínteses, foram preparadas pelo Laboratório de Química de Materiais Nanoestruturados de Carbono do CDTN/CNEN. Na produção do óxido de grafeno utilizou-se o método *Hummers* aprimorado, realizado na Universidade Rice do Texas (MARCANO et al., 2010).

Em algumas análises de FTIR trabalhamos com diferentes concentrações de OG mas devido a falta de disponibilidade do OG e o alto custo decidimos trabalhar com a concentração de 1,88 % de OG.

Figura 3.1: Fluxograma da metodologia principal adotada na síntese das amostras.



Fonte: Acervo próprio, 2017.

As amostras sintetizadas para o teste de atenuação de raios X foram feitas seguindo os mesmos parâmetros já apresentados:

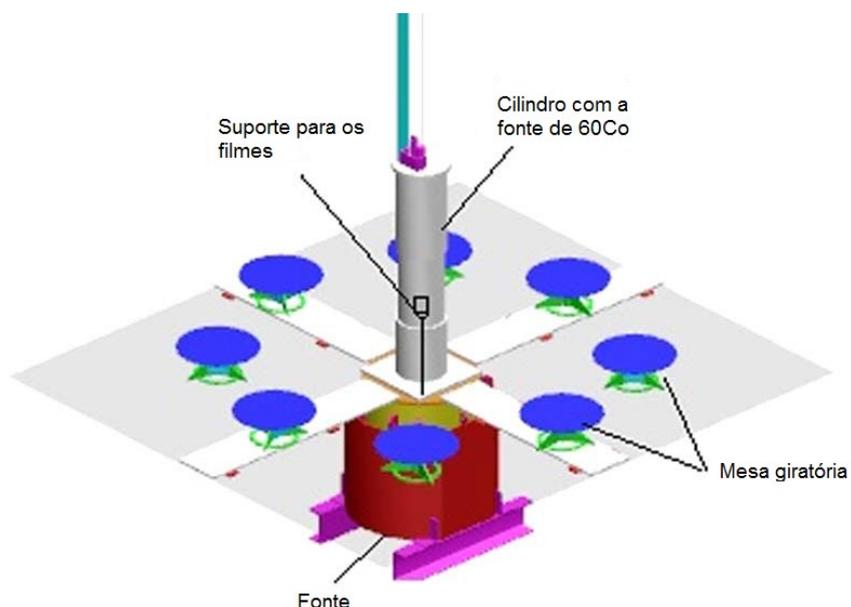
- Amostra de PVDF/HPG: composta por um grão de PVDF, que pesa, aproximadamente, 52 mg, 3 mL de dimetilacetamida, 1 gota de anidrido acético e 1,88 % de grafite de alta pureza;
- Amostra de PVDF/MWCNT: composta por um grão de PVDF, que pesa, aproximadamente, 52 mg, 3 mL de dimetilacetamida, 1 gota de anidrido acético e 1,88 % de nanotubos de carbono de paredes múltiplas;
- Amostra de PVDF/Fuligem: composta por um grão de PVDF, que é, aproximadamente, 52 mg, 3 mL de dimetilacetamida, 1 gota de anidrido acético e 1,88 % de fuligem;
- Amostra de PVDF: composta por um grão de PVDF, que é, aproximadamente, 52 mg, 3 mL de dimetilacetamida e 1 gota de anidrido acético.

### **3.2. Irradiação dos nanocompósitos**

Os filmes de PVDF/OG foram submetidos à irradiação no Laboratório de Irradiação Gama (LIG). Este está instalado no CDTN e é equipado com um Irradiador Panorâmico modelo IR-214 e tipo GB-127, fabricado pelo MDS Nordion no Canadá, com uma fonte de co-60, armazenada a seco, cuja atividade é de 26.814 Ci, em 05/07/2017, emite fótons de 1,17 a 1,33 MeV, com uma meia vida de aproximadamente 5,27 anos.

Um diagrama ilustrativo do interior da câmara de ionização é apresentado na Figura 3.2. Nesta, observam-se mesas giratórias utilizadas na irradiação de produtos e, no centro a fonte de co-60 envolvida por um sistema de proteção, dito chaminé.

Figura 3.2: Diagrama esquemático do irradiador LIG.

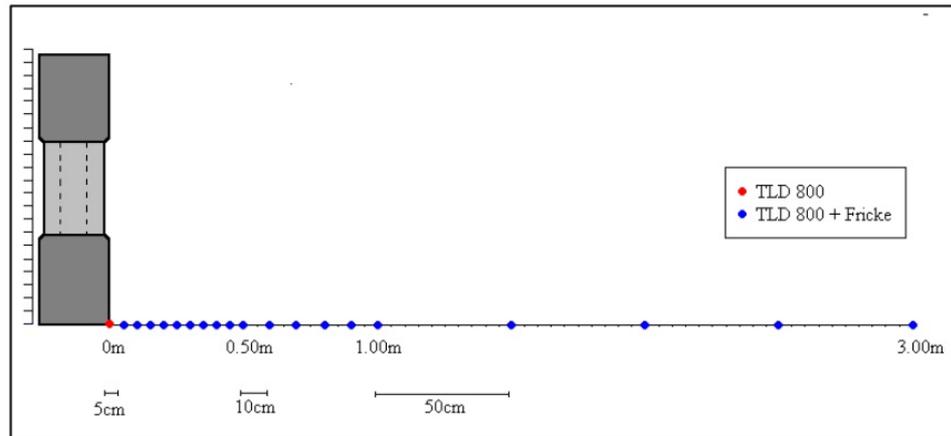


Fonte: SCHIMITBERGER, 2015.

O processo de irradiação inicia-se pelo acionamento de um motor que desloca um cabo, posicionando a fonte para a superfície para irradiar as amostras. Com a finalidade de garantir a confiabilidade das taxas de dose entregues, em função das doses planejadas, rotineiramente são realizados estudos dosimétricos no LIG com auxílio de dosímetros Frick e TLD (SOARES et al., 2009).

Os responsáveis pelo LIG realizaram antes das nossas irradiações uma caracterização da distribuição de dose dentro da câmara para medir a dose de radiação em vários pontos da sala, variando a taxa para uma mesma dose. A Figura 3.3 apresenta a localização em que foram colocados os dosímetros na câmara para realização da calibração. Observa-se que a calibração foi realizada também com o dosímetro junto à fonte, no mesmo arranjo realizado em nosso trabalho.

Figura 3.3: Localização dos dosímetros na câmara de irradiação em relação à fonte de cobalto 60.

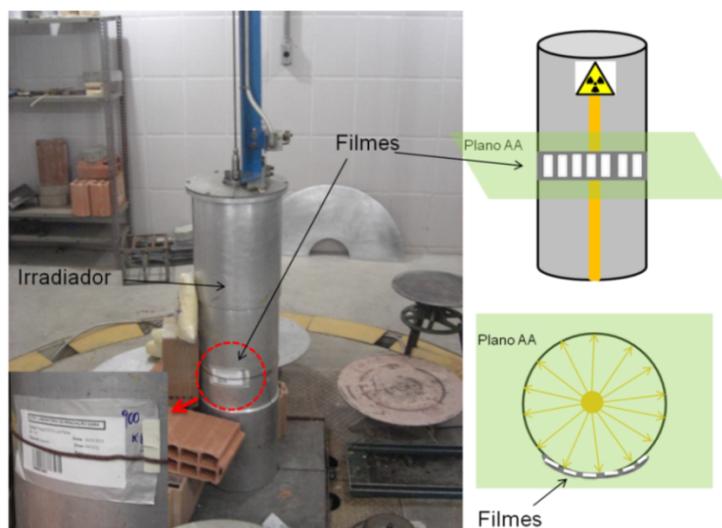


Fonte: SOARES et al., 2009.

Com base nos resultados obtidos foi possível assegurar a dose recebida em cada ponto da sala levando em consideração a Lei do Inverso do Quadrado que determina que a intensidade da radiação emitida por uma fonte pontual diminui à medida que aumenta a distância da fonte emissora.

Considerando que algumas doses utilizadas para irradiar as amostras estavam entre 100 e 1.000 kGy, utilizou-se papel alumínio para produzir um envelope, com fins de contenção, onde as amostras ficaram confinadas durante a exposição radioativa. Uma cinta metálica foi empregada para fixar o envelope de alumínio com as amostras junto ao cilindro, de forma que todas as amostras ficassem em contato direto com o cilindro e posicionadas à mesma distância da fonte, garantindo assim que a uniformidade da dose para todas as amostras. A Figura 3.4 apresenta a sala de irradiação e a disposição das amostras prontas para a irradiação.

Figura 3.4: Fonte de Cobalto-60 localizado no Laboratório de irradiação gama do CDTN utilizado para irradiação das amostras, na foto é destacado a disposição dos filmes ao longo do irradiador.



Fonte: SCHIMITBERGER, 2015.

### 3.3. Caracterização dos filmes

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de análises de materiais como a Espectrofotometria no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Espectroscopia Raman, Calorimetria por Varredura Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), disponíveis no CDTN e Difração de Raios X (DRX) no departamento de física da UFMG:

- Espectrometria no Ultravioleta - Visível (UV-Vis)

Utilizou-se a espectrometria no UV-Vis por meio de medidas de espectroscopia de absorção (ABS) para monitorar o incremento de ligações conjugadas C=C nos nanocompósitos. As medidas foram realizadas na faixa de comprimentos de onda entre 190 e 900 nm. A Figura 3.5 apresenta o equipamento UV-2401 PC do fabricante Shimadzu.

Figura 3.5: Equipamento UV-2401 PC utilizado para as análises no UV-Vis.



Fonte: Acervo próprio, 2017.

- Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utilizou-se a absorção no FTIR para monitorar a aparição de ligações conjugadas de C=C e radio-oxidação de carbono (C=O), bem como o aparecimento de novas ligações químicas que ligam as cadeias de PVDF as nano cadeias de OG nos nanocompósitos. Utilizamos o equipamento Bomem, no modo de absorbância, com resolução de  $1\text{ cm}^{-1}$ , de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$  (32 varreduras por amostra), apresentado na Figura 3.6.

Figura 3.6: Equipamento Bomem utilizado para as análises no FTIR.



Fonte: Acervo próprio, 2017.

- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se a calorimetria diferencial de varredura para determinar a quantidade de calor absorvida ou emitida pelo material durante o seu aquecimento, resfriamento ou a temperatura constante em função do tempo. Para obtermos dados comparativos usamos sempre a mesma taxa de aquecimento ( $10\text{ }^{\circ}\text{C} \times \text{min}^{-1}$ ) e procuramos utilizar valores semelhantes de massa (9,0 mg). As medidas foram realizadas entre  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , em duas execuções, salvando a segunda. O Q10 da TA Instruments, equipamento empregado para DSC, é mostrado na Figura 3.7.

Figura 3.7: Equipamento Q10 da TA Instruments utilizado para as análises na DSC.



Fonte: Acervo próprio, 2017.

- Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

Utilizou-se as análises por microscopia eletrônica por varredura para realizar o estudo morfológico das amostras e das características tais como tamanho, forma e distribuição de suas partículas. Para isso, utilizamos o Microscópio Eletrônico de Varredura, fabricado pela Carl Zeiss Microscopy, modelo SIGMA VP apresentado na Figura 3.8.

Figura 3.8: Equipamento SIGMA VP utilizado para as análises no MEV.



Fonte: Acervo próprio, 2017.

- Espectroscopia Raman

As medidas foram coletadas em um equipamento Raman Horiba Jobin Yvon iHR550 equipado com um microscópio confocal Olympus BX-41 e detector CCD do Laboratório de Química de Nanoestruturas do CDTN. Os espectros Raman foram coletados na faixa de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

- Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Foi utilizado para avaliar a estabilidade térmica dos nanocompósitos. Aproximadamente 3,0 mg de cada amostra e as medidas de termogravimetria (TGA) foram realizadas com temperaturas variando de 25 a 900  $^{\circ}\text{C}$  no equipamento TGA 50WS da Shimadzu apresentado na Figura 3.9.

Figura 3.9: Equipamento TGA 50WS da Shimadzu.

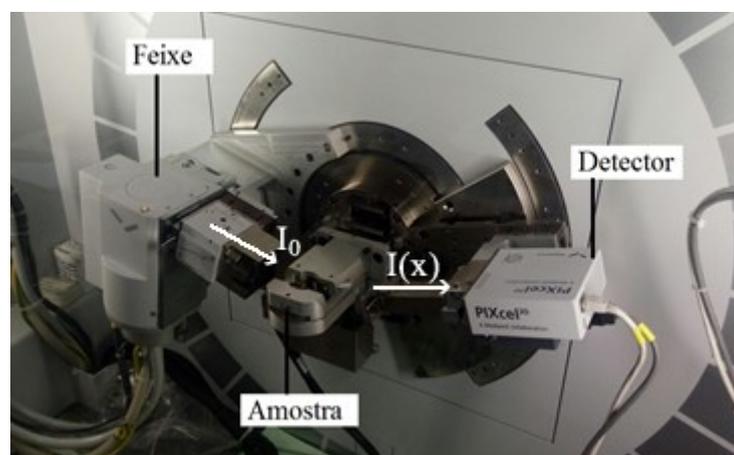


Fonte: Acervo próprio, 2017.

- Difração de raios X (DRX)

Utilizou-se as medidas de difração de raios X para realizar o estudo de atenuação dos nanocompósitos PVDF/OG e dos compósitos de PVDF com materiais gráfiticos (PVDF/HPG) e (PVDF/MWCNT). Para isso, utilizamos o equipamento X-Ray Powder Diffraction da PANalytical. Na Figura 3.10 observa-se o cabeçote onde o feixe de raios X é produzido, a região onde se insere as amostras e o detector.

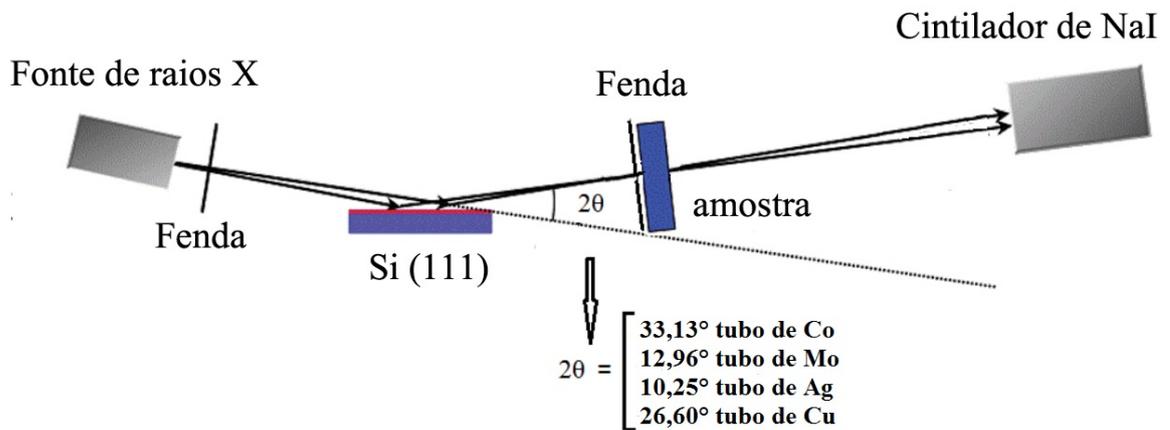
Figura 3.10: Componentes fundamentais do equipamento de difração de raios X, apresentando a intensidade  $I_0$  antes do feixe penetrar a amostra e  $I(x)$  após atravessar uma espessura  $x$  de material.



Fonte: Acervo próprio, 2017.

A caracterização para atenuação da radiação foi realizada pelo difratômetro para energias de fótons na faixa de 6,5 keV a 22,1 keV. A Figura 3.11 ilustra com um diagrama a configuração de irradiação. De modo a gerar um feixe de raios X incidente monocromático, um feixe de raios X não monocromático foi, inicialmente, direcionado para um único cristal de Si no plano (111). A difração construtiva dos feixes de raios X de  $\text{CoK}_\alpha$  ( $E = 6,9$  keV),  $\text{MoK}_\alpha$  ( $E = 17,5$  keV),  $\text{AgK}_\alpha$  ( $E = 22,1$  keV) e  $\text{CuK}_\alpha$  ( $E = 8,1$  keV) foram obtidas a deslocamentos angulares de  $2\theta$  aproximadamente iguais a  $33,13^\circ$ ,  $12,96^\circ$ ,  $10,25^\circ$  e  $26,60^\circ$ , respectivamente.

Figura 3.11: Diagrama esquemático da configuração empregada pelo difratômetro com feixes de raios X.



Fonte: FONTAINHA, 2016 (modificada).

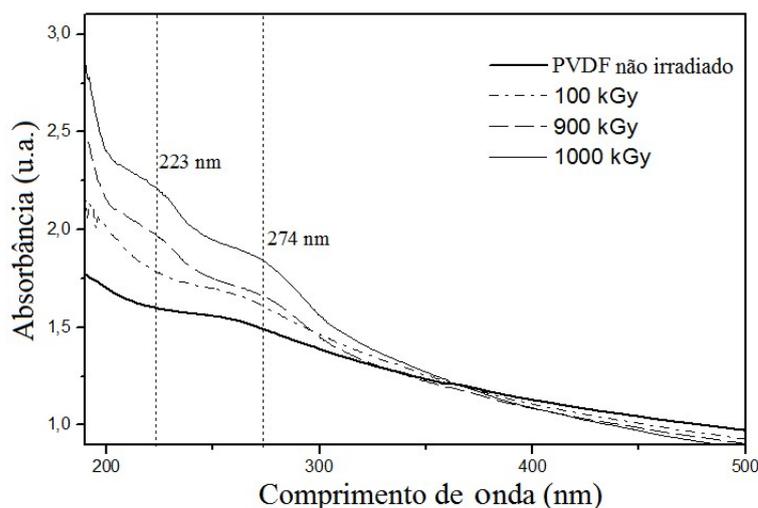
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos materiais

#### 4.1.1. Análises de UV-Vis

A Figura 4.1 apresenta as curvas de absorvância em função do comprimento de onda do PVDF não irradiado e irradiado com doses de 100, 900 e 1.000 kGy. Nesta, observam-se os picos de absorção de ligações C=C conjugadas aparecendo em 223 e 274 nm, que correspondem à radio-indução de singlete, duplete e tripleto de ligações C=C, (DAUDIN, 1991; MACCHI, 1991; MEDEIROS, 2008).

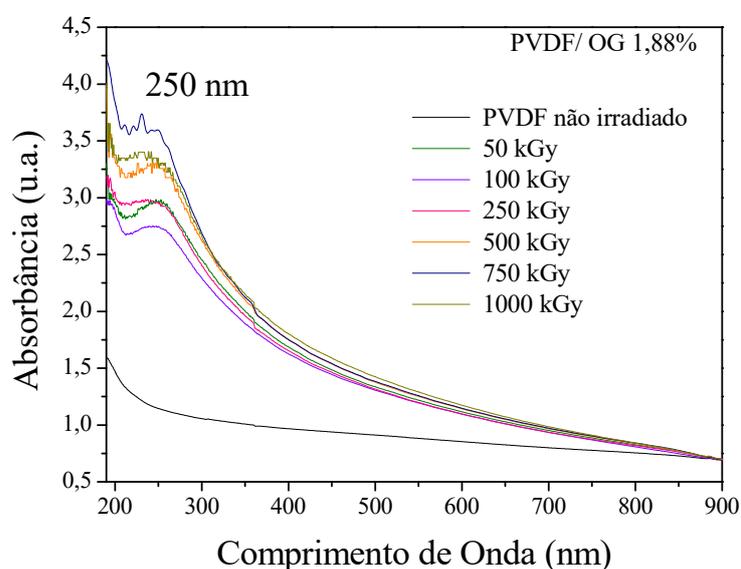
Figura 4.1: Espectrogramas UV-Vis do composto de PVDF não irradiado e irradiado com 100, 900 e 1000 kGy.



Por outro lado, para avaliação do potencial dosimétrico do nanocompósito PVDF/OG usando a técnica de UV-Vis, irradiamos as amostras com as doses de 50, 100, 250, 500, 750, 1000 kGy. Realizamos as medidas logo após a irradiação e obtivemos os espectros mostrados na Figura 4.2 constatando um pico de absorção proeminente no comprimento de onda de 250 nm, embora o pico de absorção relatado para o óxido de grafeno não irradiado seja centrado em 230 nm (THEMA et al., 2013). Nós acreditamos que isso ocorra devido a indução de novas ligações químicas entre o PVDF e o OG, que previnem a formação de ligações C=C conjugadas nas cadeias de PVDF presentes no nanocompósito. Baseado nos dados da Figura

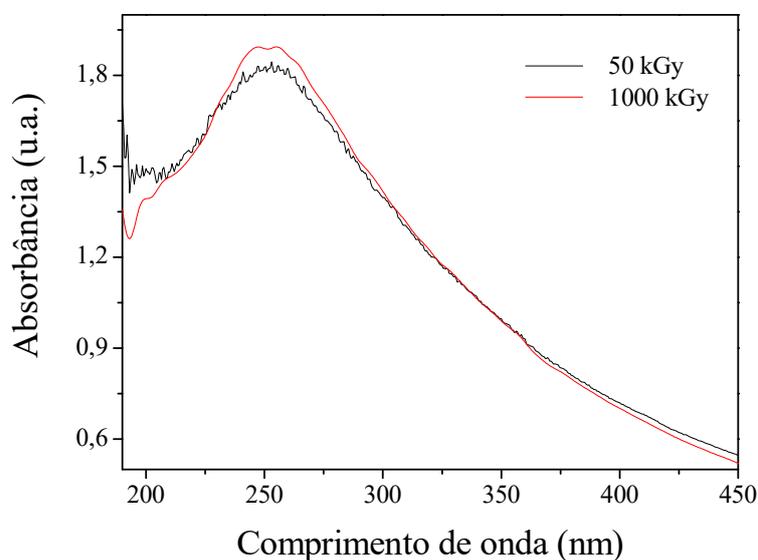
4.1, podemos dizer que o aumento do pico em 250 nm para doses crescentes é devido ao aumento do número de dupletos C=C, centrado em 223 nm. Isto indica que a interação do PVDF com o OG só previne a formação dos tripletos C=C. A Figura 4.2 apresenta espectrogramas UV-Vis das amostras de nanocompósitos de PVDF/OG não irradiado e irradiado com doses de 50, 100, 250, 500, 750 e 1000 kGy, variando de 190 a 900 nm.

Figura 4.2: Espectrogramas UV-Vis das amostras de nanocompósitos de PVDF/OG não irradiado e irradiado com doses de 50 a 1000 kGy.



Para evidenciar o pico de absorção no comprimento de onda em 250 nm obtivemos um novo espectrograma utilizando a amostra irradiada com 50 e 1000 kGy, apresentados na Figura 4.3. Neste espectrograma é apresentada a curva resultante da subtração dos dois espectros, ou seja, PVDF/OG menos PVDF virgem, para as doses gama especificadas. Observa-se que as bandas conjugadas C = C originais de PVDF (223 ou 274 nm) não estão presentes nestes espectros, particularmente para as amostras irradiadas com 1000 kGy, onde são mais visíveis. Acreditamos que é devido à radio indução de novas ligações químicas entre PVDF e folhas de OG, que impede a formação de ligações conjugadas C = C nas cadeias de PVDF irradiadas presentes no nanocompósito.

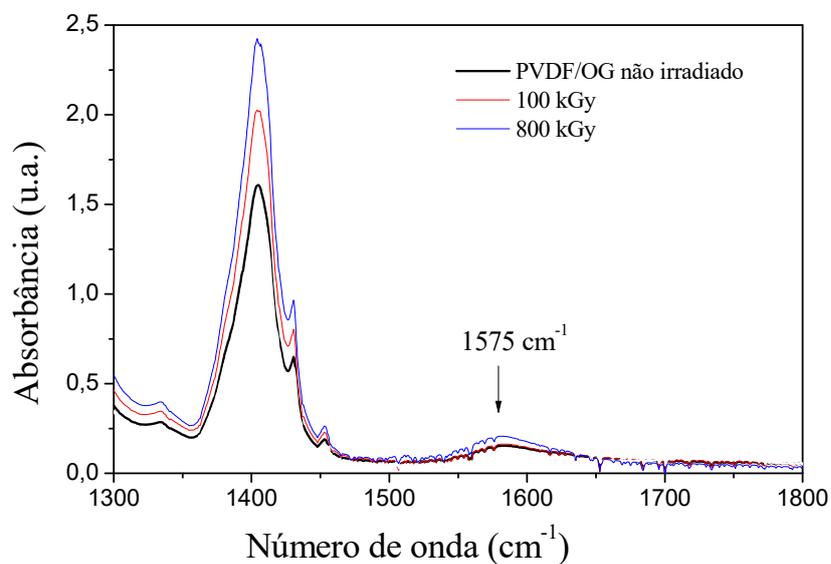
Figura 4.3: Espectrogramas UV-Vis das amostras de nanocompósitos de PVDF/OG irradiado com doses de 50 e 1000 kGy, variando de 200 a 500 nm.



#### 4.1.2. Análises de FTIR

Na Figura 4.4 que apresenta os espectros do nanocompósito PVDF/OG não irradiado e irradiado com doses de 100, 500 e 800 kGy podemos observar o pico de absorvância centrado em  $1575\text{ cm}^{-1}$ , que atribuímos aos modos de estiramento antissimétrico de ligações COOH. Por outro lado, em 2012, Medeiros investigou os espectros de absorção no FTIR das amostras de PVDF puro sem irradiar e irradiadas com doses gama de 100, 500 e 1000 kGy e observou um aumento pronunciado na banda de absorção centrada a  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda está estreitamente correlacionada com a oxidação da cadeia (C=O) durante a irradiação, indicando ocorrência anterior da cisão das cadeias. De acordo com Boullier et al. estas bandas podem ser descritas como o estiramento de ligações C=O a  $1730$ ,  $1760$ ,  $1790$  e  $1853\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, e com o alongamento de C=C a  $1715$  e  $1754\text{ cm}^{-1}$ . O PVDF é caracterizado pela presença de vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de grupos  $\text{CH}_2$  a  $2981$  e  $3023\text{ cm}^{-1}$  (ZHUDI, 2002).

Figura 4.4: Espectros de FTIR para PVDF/OG não irradiado e irradiado com doses de 100 e 800 kGy.



Os espectros de FTIR para PVDF/OG não irradiado e irradiado com doses de 100 e 800 kGy para números de onda de 1300 a 1800 cm<sup>-1</sup> foi apresentado na Figura 4.4. A oxidação da cadeia do PVDF não foi observada no nanocompósito. A banda em 1500 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao OG. O seu aumento com a dose é atribuído à formação de OH.

Na Tabela 4.1 apresentamos as bandas de absorção no infravermelho característicos das várias fases do PVDF, o que nos permite identificar, por meio deste método, a fase cristalina do polímero e do compósito após irradiação.

Tabela 4.1 - Modos de absorção no infravermelho das fases  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\beta$  do PVDF.

Banda de Absorção Fase $\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda de Absorção Fase $\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda de Absorção Fase $\beta$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
3026	3023	3020
2986	2981	2978
1425	1431	1430
1404	1406	1400
1385		
1294		
1213	1234	
1185	1176	1180
1150	1140	
976		
874	880	880
855	838	840
	813	
796	792	
765	776	
	723	
	688	
615	656	
	552	
532	511	
490	482	508
410		490
	430	470
	400	445
355	348	
287	300	

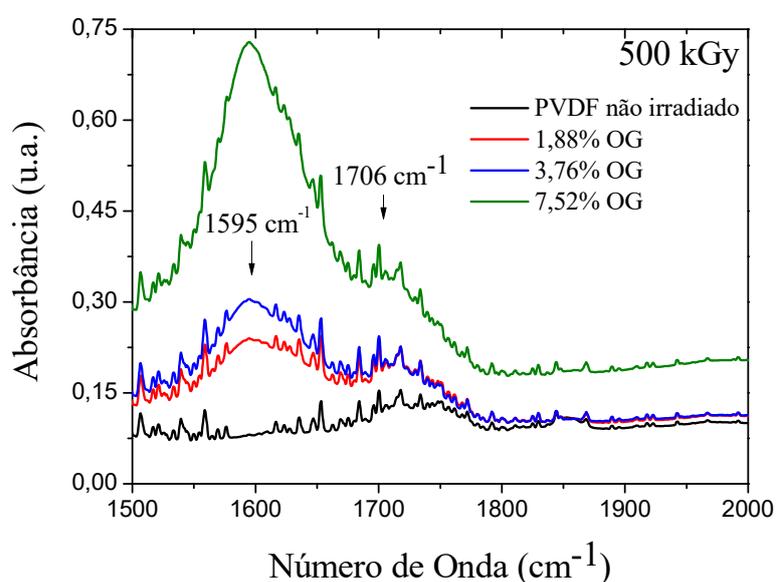
Fonte: PETZELT et al., 1988; KOCHERVINSKII, 1996.

As bandas de absorção no FTIR centradas em  $1575 \text{ cm}^{-1}$ , Figura 4.4, e as bandas centradas em  $1595$  e  $1706 \text{ cm}^{-1}$ , Figura 4.5, parecem pertencer ao Óxido de Grafeno, uma vez que não estão presentes no PVDF puro. Neste sentido, Sudesh et al., 2013, observaram bandas FTIR centradas em  $1627 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às ligações C=C, e em  $1726 \text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às ligações C=O do Óxido.

No gráfico da Figura 4.5 podemos observar os resultados no FTIR obtidos por meio da irradiação do PVDF/OG com dose de 500 kGy, para os comprimentos de onda variando de

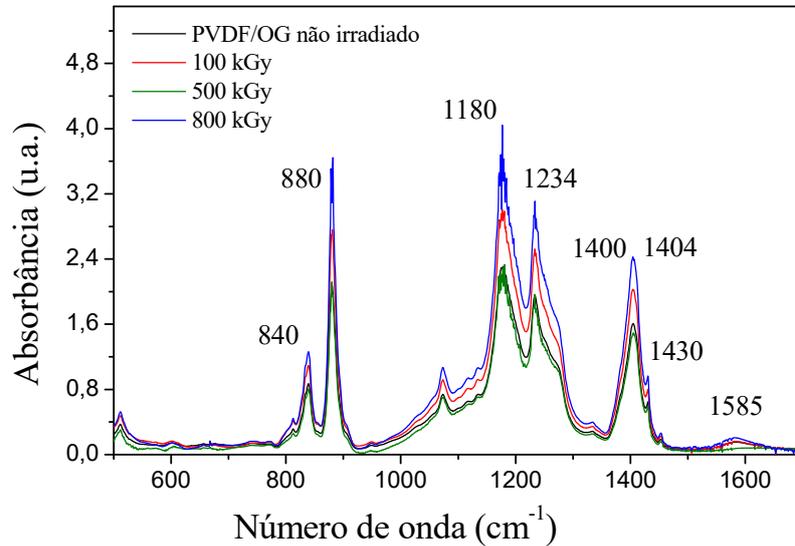
1500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Observamos que a intensidade do pico de absorção a 1706  $\text{cm}^{-1}$  aumenta para quantidades crescentes de OG nos nanocompósitos. Este pico grande de absorção é, na verdade, composto pela soma dos picos centrados em 1628 e 1726  $\text{cm}^{-1}$ , que atribuímos aos modos de vibração em plano de ligações C=C e COOH, respectivamente pertencentes ao OG (SUDESH, 2013).

Figura 4.5: Espectro no FTIR para PVDF não irradiado e PVDF/OG com 1,88; 3,76 e 7,52 % de OG para números de onda variando de 1500 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ .



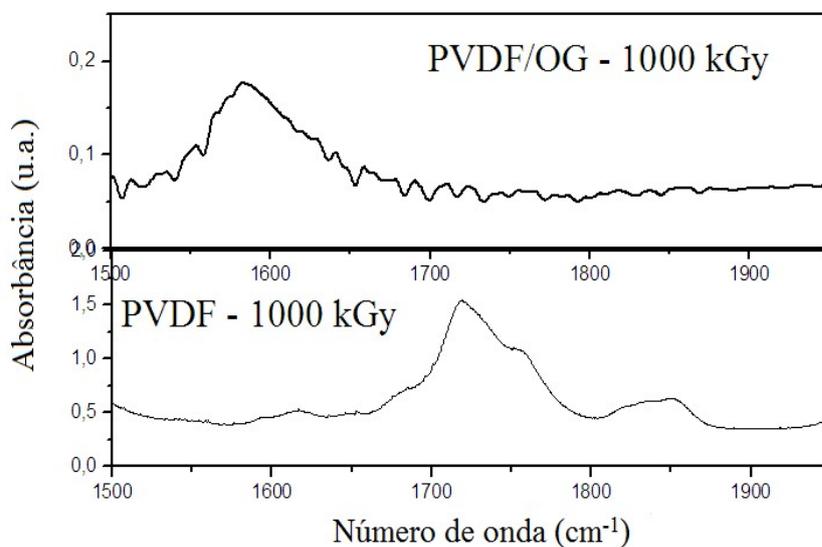
Conforme apresentado na Figura 4.6, as amostras de PVDF/OG apresentam picos de absorção menos intensos na região entre 500 e 840  $\text{cm}^{-1}$ . Comparando com os dados da Tabela 4.3, é possível observar que tanto o PVDF puro quanto os nanocompósitos apresentam a fase cristalina  $\beta$  do PVDF após a irradiação gama. Como dito anteriormente, esta fase cristalina é a que mais chama a atenção por suas diversas aplicações tecnológicas, advindas de suas características ferroelétricas (LOVINGER, 1983). Como será visto mais adiante, este será um resultado importante tendo em vista os resultados obtidos na caracterização estrutural.

Figura 4.6: Espectro no FTIR para PVDF/OG não irradiado e irradiado com 100, 500 e 800 kGy para números de onda variando de 500 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ .



Os resultados espectroscópicos demonstram haver menos produtos de degradação em amostras de PVDF/OG em relação as amostras de PVDF puro como apresentado na Figura 4.7. Os resultados mostram que as amostras de nanocompósitos podem ter maior resistência ao processo de irradiação. De fato, outros autores relacionaram vantagens em propriedades mecânicas que envolvem maior ductilidade, rigidez e módulo de armazenamento aos nanocompósitos de PVDF/OG, (BOTELHO, 2008).

Figura 4.7: Espectro no FTIR para PVDF/OG e PVDF irradiadas com 1000 kGy para números de onda variando de 1500 a 1950  $\text{cm}^{-1}$ .



Finalmente, comparando as amostras de PVDF puro com as amostras de nanocompósitos PVDF/OG ambas irradiadas com 1000 kGy apresentados na Figura 4.7, destacamos o espectro IR na região entre 1500  $\text{cm}^{-1}$  e 1950  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta figura observamos mais claramente as diferentes bandas que aparecem no PVDF puro e nas amostras dos nanocompósitos após a irradiação. No espectro do PVDF irradiado com 1000 kGy, conforme relatado por Batista (2012) e Boulier et al. (2003), o largo pico em 1730  $\text{cm}^{-1}$  e também em 1853  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos à radio-oxidação da cadeia referentes às ligações C=O (1730, 1760 e 1853  $\text{cm}^{-1}$ ) e também à formação de ligações C=C (1715 e 1754  $\text{cm}^{-1}$ ). Observando o espectro do nanocompósito PVDF/OG, também irradiado com 1000 kGy, é possível observar que a introdução de OG na matriz polimérica do PVDF acaba deixando o compósito baseado em PVDF mais resistente à radio-oxidação e também na formação de ligações C=C.

### 4.1.3. Análises Térmicas

As técnicas DSC, TG e DTA foram utilizadas para compreender os aspectos estruturais dos nanocompósitos. O calor latente de fusão ( $L_M$ ), medido na transição de fusão, está associado com o volume cristalino presente na amostra, uma vez que na fusão, as cadeias do polímero saem de suas estruturas cristalinas se tornando um líquido desordenado (Righetti, 2017). Sendo assim, se houver uma redução na cristalinidade do polímero, também haverá uma diminuição na  $L_M$ , porque mede a quantidade de calor necessária para realizar a transição de fase de fusão. A estabilidade térmica do comportamento dos nanocompósitos de PVDF/OG após irradiação gama foi investigada pelas técnicas TG, DTA e DSC. Há um grande número de trabalhos que tratam da estabilidade térmica de compósitos poliméricos (C. YU, 2014). As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam um resumo dos parâmetros obtidos através das análises térmica das amostras do PVDF e do PVDF/OG, não irradiados e irradiados com doses gama variando de 100 a 1.000 kGy. É importante observar a ausência de resíduos na análise TG nas amostras de PVDF/OG, bem como maiores valores de calor latente de fusão ( $L_M$ ). Este último indica que a adição de OG induz o aumento da resistência da estrutura cristalina de PVDF/OG aos danos de radiação quando comparados com os de PVDF puro. Já a ausência de resíduos nas amostras de PVDF/OG indica que não apresenta ligação cruzada entre as cadeias do polímero, esse processo é conhecido como reticulação da cadeia, indicando que a adição de OG no polímero aumentando a rádio resistência ao processo de radiação.

Tabela 4.2 - Relação entre a dose de radiação e parâmetros térmicos obtidos com as técnicas de TG, DTA e DSC das amostras do PVDF puro.

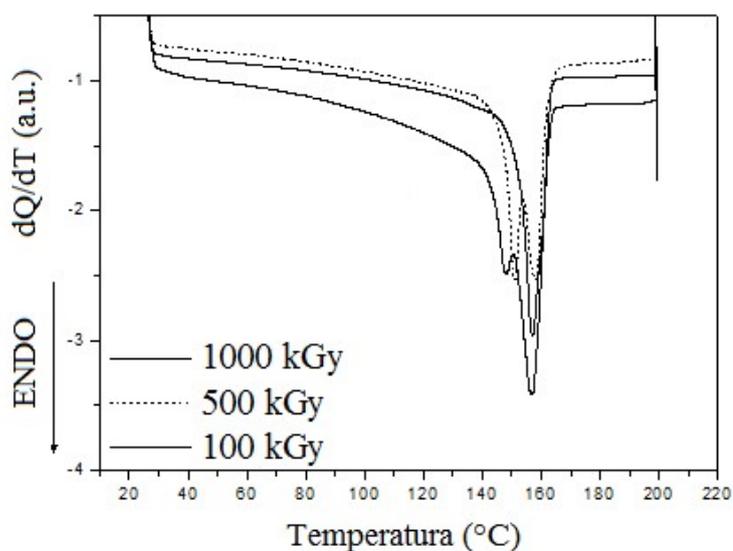
Dose de Radiação (kGy)	Resíduo (%)	Temperatura de Decomposição ( $^{\circ}$ C)	Calor Latente de Fusão ( $L_M$ ) (J/g)	Temperatura de Fusão ( $^{\circ}$ C)
0	2,01	410	44	160
100	26,12	410	42	155
750	35,46	348	28	149
1000	37,46	346	26	144

Tabela 4.3 - Relação entre a dose de radiação e os parâmetros térmicos obtidos através das técnicas de TG, DTA, e DSC para as amostras de nanocompositos de PVDF/OG.

Dose de Radiação (kGy)	Resíduo (%)	Temperatura de Decomposição ( $^{\circ}\text{C}$ )	Calor Latente de Fusão ( $L_M$ ) (J/g)	Temperatura de Fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	-	567	51,00	152
100	-	440	32,71	150
500	-	440	39,24	163
1000	-	423	42,50	144

A perda da fração cristalina do PVDF após irradiação, associada à diminuição do  $L_M$ , tem sido caracterizada pela técnica DSC e foi apresentada na Tabela 4.3. No entanto, na Figura 4.8, observamos a aparição de múltiplos picos após irradiação com doses de 500 kGy e 1000 kGy nos termogramas de DSC para os nanocompósitos PVDF/OG. Embora esse fenômeno também ocorra em amostras de PVDF puro, observa-se que a diminuição de  $T_M$  após irradiação com 1000 kGy é de  $16\text{ }^{\circ}\text{C}$  para PVDF e  $8\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o nanocompósito PVDF/OG, indicando que o grau de ordem cristalina e o volume cristalino do nanocompósito PVDF/OG é menos afetado do que os de PVDF.

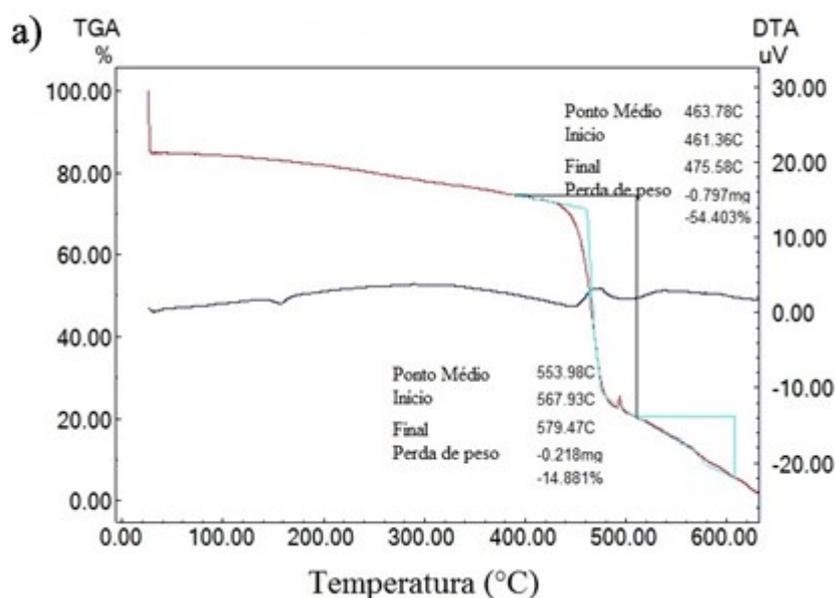
Figura 4.8: Termogramas de ciclos de aquecimento para amostras de nanocompósitos de PVDF/OG expostas a radiação gama.

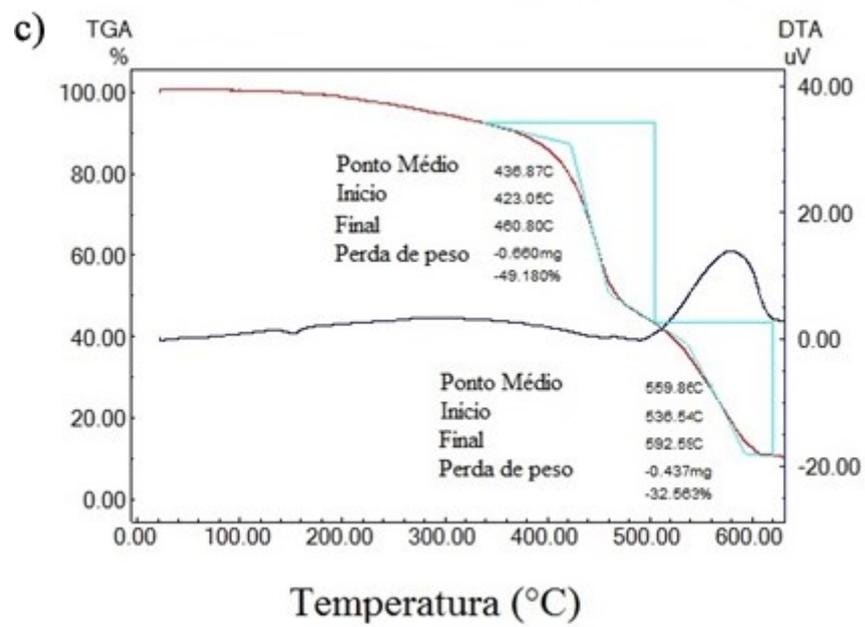
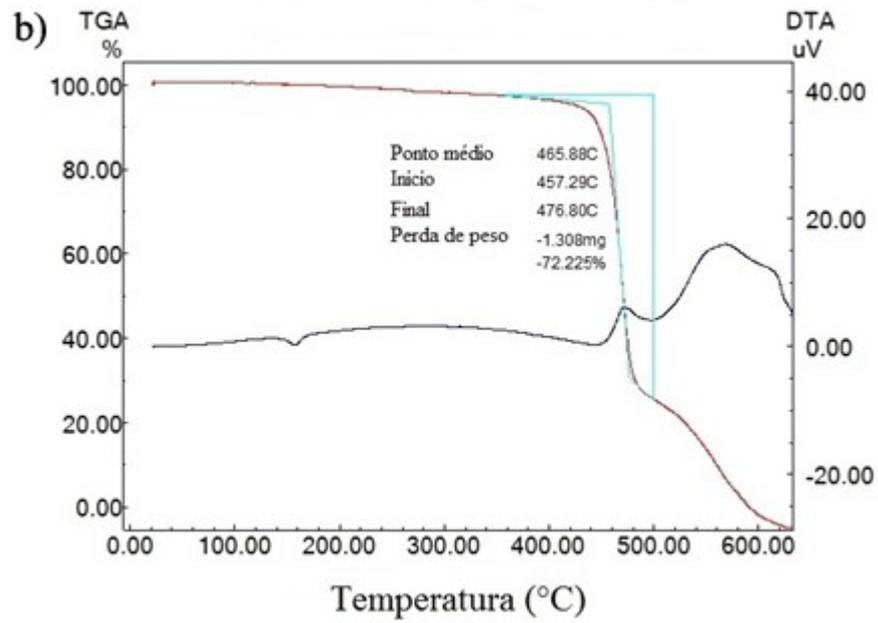


Nas Figuras 4.9 (a), (b) e (c) são apresentadas as curvas de TG e DTA das amostras de PVDF/OG não irradiado e irradiado com 500 e 1000 kGy. Após irradiação observa-se uma diminuição da temperatura de degradação. No entanto, é mais baixo do que para a amostra de PVDF, como apresentado nas Tabelas 4.4 e 4.5. O processo de irradiação gama de dose elevada é bem conhecido por induzir a formação de ligações C = C e C = O em cadeias de PVDF puras. No espectro FTIR, estas ligações estão normalmente associadas a bandas de vibração a  $1715\text{ cm}^{-1}$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, provocando a cisão da cadeia e a reticulação.

A ausência destas bandas nos espectros do PVDF/OG associado aos dados de TG e DTA, mostram que o nanocompósito é mais resistente ao processo de irradiação.

Figura 4.9: TG e DTA de amostra de PVDF/OG não irradiado (a), PVDF/OG irradiado com 500 kGy (b) e PVDF/OG irradiado com 1000 kGy (c).

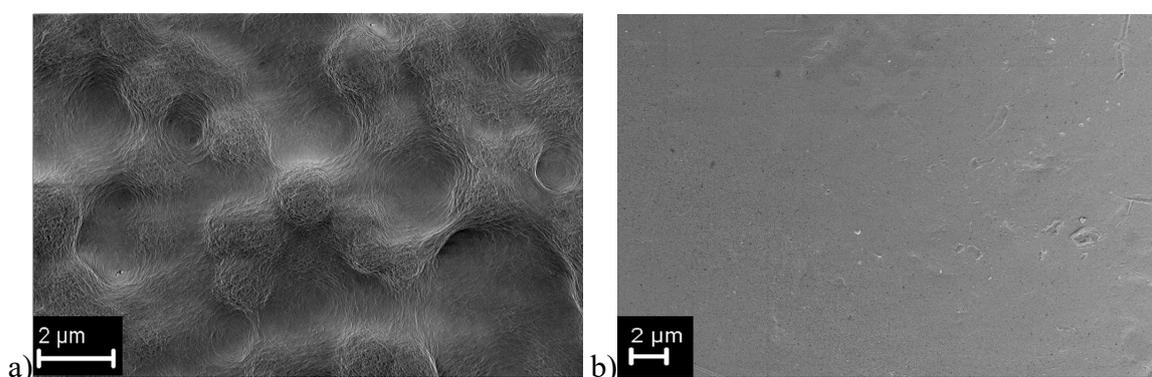




#### 4.1.4. Análises de MEV

Esferulita, conforme Figura 4.2, é uma grande estrutura cristalina quando comparada a uma lamela cristalina. De fato, as esferulitas são feitas de fibras radiais que crescem radialmente para fora dos núcleos cristalinos na fusão após o arrefecimento. Essas fibras são, na realidade, pilhas de cristais muito finos semelhantes a plaquetas chamadas lamelas, que possuem aproximadamente 10 nm de espessura e em torno de 500 Å em extensão lateral. Na Figura 4.10 (a) podemos observar agregados esféricos de cristalitos lamelares, chamados "esferulita". No entanto, este tipo de estrutura cristalina não é observado na amostra do nanocompósito PVDF/OG, como se observado na Figura 4.10 (b). Assim, observamos que a presença de folhas OG durante o processo de cristalização de PVDF afetam fortemente o fenômeno de cristalização, modificando o mecanismo do componente cristalino e a cinética de cristalização de esferulitas.

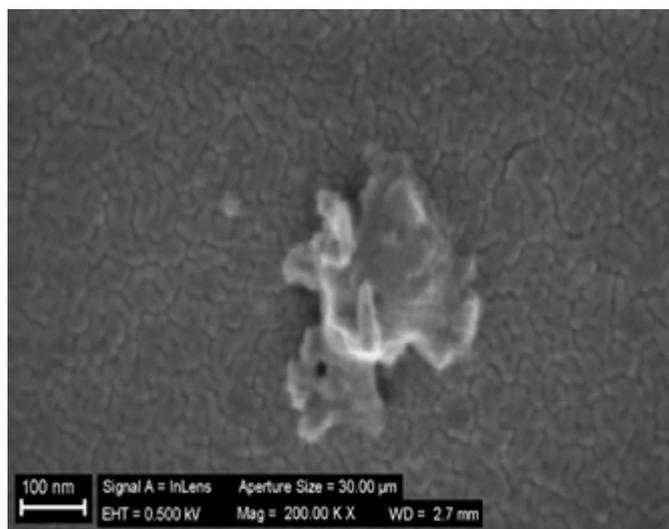
Figura 4.10: Micrografias de PVDF não irradiado (a) e Nanocompósito PVDF/OG não irradiado (b).



Em outras palavras, a adição de folhas OG no PVDF tem o mesmo efeito microscópico de se adicionar, por exemplo, monômeros CHF-CF<sub>2</sub> quando da produção do polímero P(VDF-TrFE) no processo de polimerização, o que por sua vez inibe a formação de esferulitas.

Na Figura 4.11 apresentamos uma micrografia ampliada, exibindo detalhes de um *cluster* de folhas de OG. Também se vê que não há esferulitas nesta imagem.

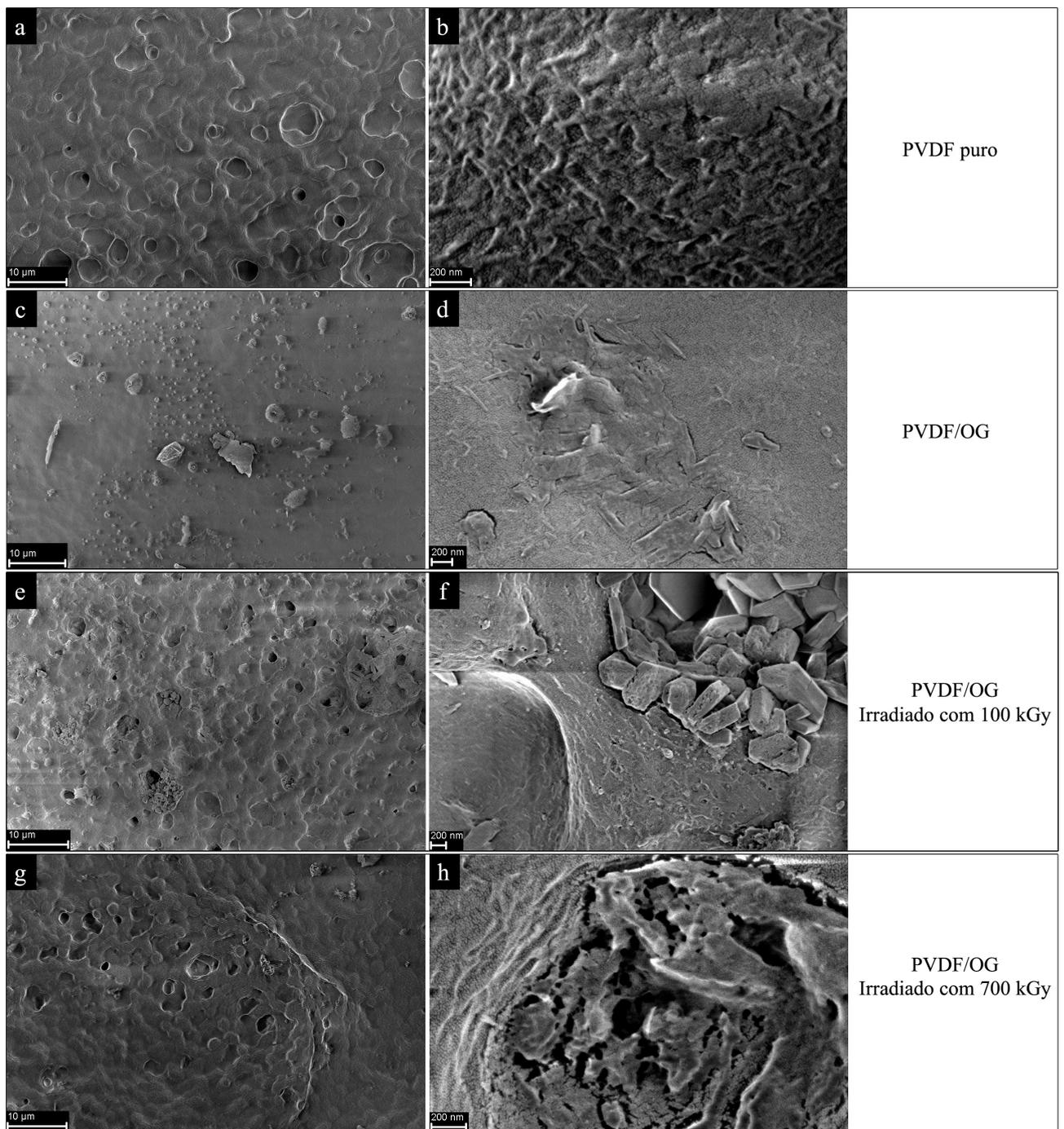
Figura 4.11: Micrografia ampliada do nanocompósito PVDF/OG não irradiado, mostrando detalhes das folhas de óxido de grafeno.



A Figura 4.12 mostra um conjunto de micrografias das superfícies das amostras de PVDF, PVDF/OG e PVDF/OG irradiado com 100 e 700 kGy.

Na Figura 4.12 (a) é apresentado a micrografia do PVDF puro não irradiado. É possível observar os contornos das esferulitas e também um grande número de poros. Neste sentido, Gregorio Jr. et al. (1999) reportaram que filmes porosos de PVDF são normalmente obtidos quando cristalizados em solução de dimetilformamida DFC a temperaturas abaixo de 70 °C. Também reportaram que estes filmes cristalizam diretamente na fase  $\beta$  (ferroelétrica). Filmes porosos de PVDF são conhecidos por possuir propriedades elétricas degradadas (baixa constantes dielétrica) e não permitem uma polarização em aplicações envolvendo piezo e piro eletricidade. As amostras de PVDF/OG obtidas neste trabalho foram cristalizadas por evaporação de solução em DMAc e, de acordo com as análises de FTIR, se encontram na fase  $\beta$ . Esses filmes porosos podem ser convertidos em não porosos, retendo a fase  $\beta$ , através da aplicação de pressão perpendicular a superfície do filme, conforme reportado por Sencadas et al. (2006). Desta forma, continuam ainda possíveis para aplicações como sensores e atuadores eletromecânicos.

Figura 4.12: Micrografias do PVDF puro não irradiado em escala de 10  $\mu\text{m}$  (a) e de 200 nm (b), do PVDF/OG não irradiado em escala de 10  $\mu\text{m}$  (c) e de 200 nm (d), do PVDF/OG irradiado com 100 kGy em escala de 10  $\mu\text{m}$  (e) e de 200 nm (f) e do PVDF/OG irradiado com 700 kGy em escala de 10  $\mu\text{m}$  (g) e de 200 nm (h).



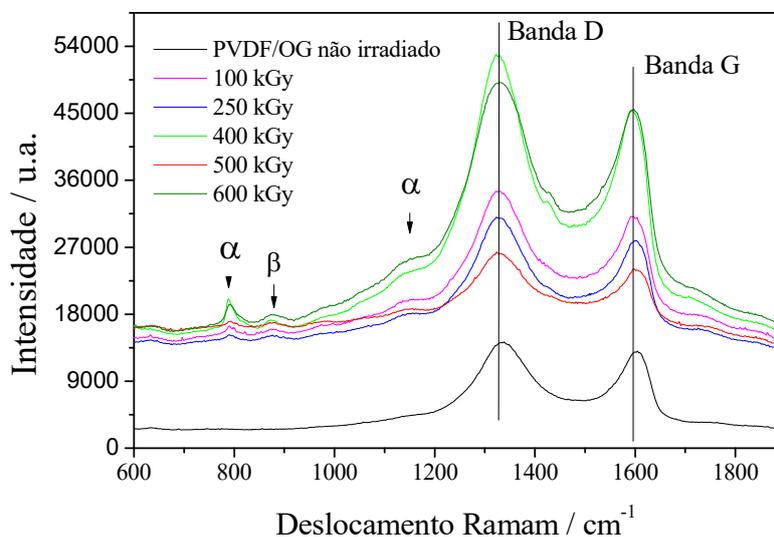
Na Figura 4.12 (c), que apresenta a micrografia do nanocompósito PVDF/OG observa-se a ausência das esferulitas e a presença de vários aglomerados de folhas de óxido de grafeno. Na Figura 4.12 (d), com uma magnificação maior, é possível ver um aglomerado (*cluster*) em maior detalhe.

Na Figura 4.12 (e) é possível observar a presença de poros e também o reaparecimento das esferulitas, após a irradiação do PVDF/OG com 100 e 700 kGy. Isto indica que, possivelmente, a radiação gama provocou um aumento do volume cristalino, em relação à amostra do nanocompósito não irradiado. Os resultados de medida de calor latente reportados na Tabela 4.5 indicam um decréscimo do volume cristalino, passando de 51,0 J/g para 32,7 J/g. Observa-se então que, após a irradiação, houve uma diminuição do volume cristalino mas em condições que permitiram a formação de estruturas cristalinas maiores, isto é as esferulitas. Já na Figura 4.12 (g) com micrografia do nanocompósito irradiado com 700 kGy, é possível observar um maior número de esferulitas, em acordo com os dados de DSC que indicam um aumento de  $L_M$  para doses de 500 e 1000 kGy. Finalmente, na Figura 4.12 (f) é possível observar a formação de cristalitos hexagonais de OG, acomodados em um poro, indicando que a irradiação provoca o crescimento destas estruturas.

#### **4.1.5. Análises na espectrofotometria Raman**

Utilizou-se a espectroscopia Raman para investigar o efeito da presença de OG na fase morfológica da matriz de PVDF. A espectroscopia RAMAN é uma técnica de caracterização utilizada para obter informações sobre as características estruturais e eletrônicas dos materiais carbonosos, tais como a banda D que indicam os defeitos, a banda G que corresponde a vibração no plano de átomos de carbonos  $sp^2$  e que é característica de todos os materiais carbonosos com hibridização  $sp^2$ . A Figura 4.13 apresenta a intensidade versus número de onda do PVDF/OG não irradiado submetido a doses de 100, 250, 400, 500 e 600 kGy.

Figura 4.13: Espectros Raman nas regiões 600 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  obtidos para o PVDF/OG não irradiado e irradiado com 100, 250, 400, 500 e 600 kGy.



Todos os espectros exibem picos característicos do óxido de grafeno na região entre 1200 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  para energia de excitação no visível. As bandas encontradas neste intervalo são conhecidas como bandas D (1200 a 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) e G (1500 a 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). A banda G pode ser relacionada com as vibrações C-C do grafite, as quais estão presentes nos materiais carbonosos. Por outro lado, a banda D tem relação com a desordem da estrutura hexagonal do grafite. Como a banda D está associada à pobre grafitação, ela é conhecida como a banda da “desordem” ou banda amorfa, e ela tende a desaparecer com o aumento da temperatura de produção dos materiais carbonosos (GOMES, 2010).

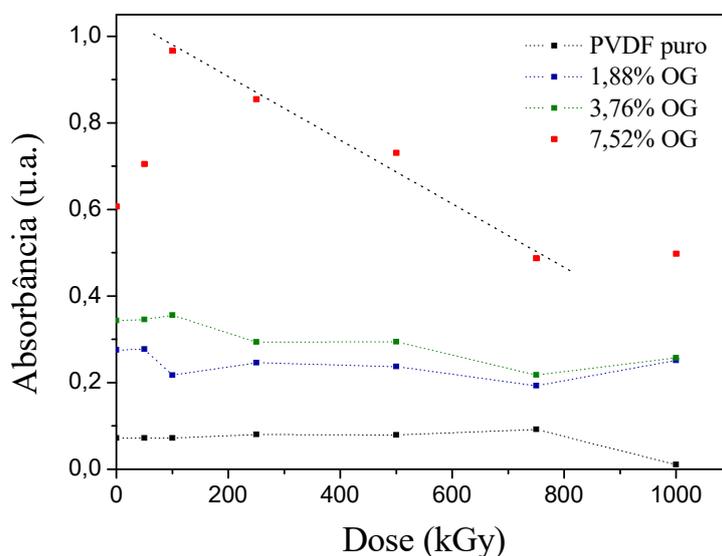
As bandas em 794  $\text{cm}^{-1}$  e 894  $\text{cm}^{-1}$  são características das fases  $\alpha$  e  $\beta$  do PVDF. Desta forma, observando a razão entre as suas intensidades, observa-se que para doses crescentes o nanocompósito passa a ser majoritariamente fase  $\alpha$ . O crescimento da banda em 1175  $\text{cm}^{-1}$ , pertence a fase  $\alpha$  que confirma o resultado acima (MILANI, 2015).

## 4.2. Dosimetria em alta dose

Para fins de dosimetria procuramos relacionar a absorção nos picos de FTIR com a dose aplicada. Para isso realizamos a deconvolução dos picos usando linhas Gaussianas para verificar se um ou mais picos de absorção poderiam ser usados para propósitos de dosimetria na faixa de 100 a 1.000 kGy.

As intensidades de absorbância medidas a  $1591\text{ cm}^{-1}$  para a amostra de PVDF puro e com 1,88 e 3,76% de OG apresentaram pouca variação com a dose aplicada, como observado na Figura 4.14. Contudo, para a concentração mais elevada 7,52% de OG, existe uma relação linear entre a absorbância e a dose aplicada para doses que variam de 100 a 750 kGy. Este pico de absorção é na verdade composto pela soma de picos centrados em  $1628$  e  $1585\text{ cm}^{-1}$ , que atribuímos a modos de vibração planos de ligações C=C e COOH, respectivamente. Esta relação linear entre absorbância e dose para a maior concentração de OG (7,52%) é satisfatória para aplicações em dosimetria.

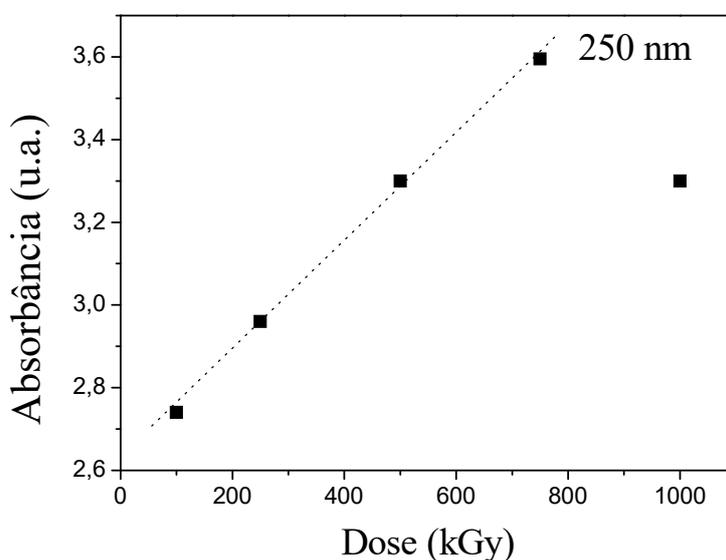
Figura 4.14: Variação das intensidades de absorbância a  $1591\text{ cm}^{-1}$  e das doses gama para os nanocompósitos de PVDF e PVDF/OG, para diferentes concentrações de OG.



Já a dose de 1000 kGy está fora da relação linear, isto acontece provavelmente devido ao processo de reticulação das cadeias, que poderia estar restringindo a sua mobilidade, e, conseqüentemente, limitando a possibilidade de rearranjos.

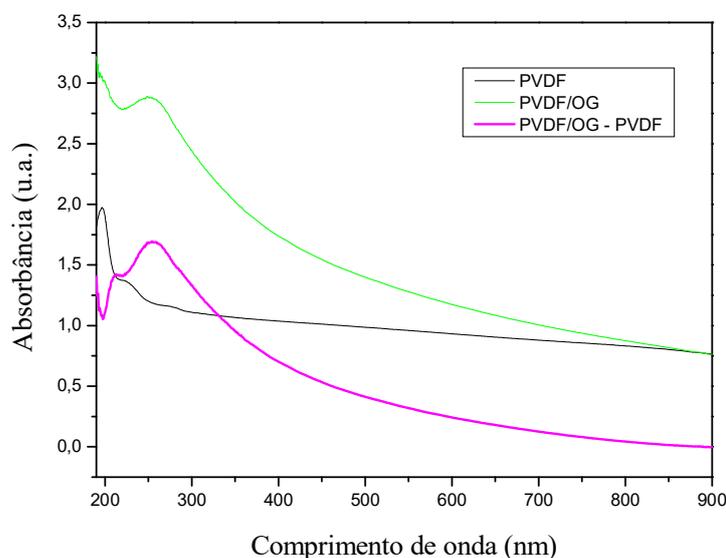
Os dados do UV-Vis forneceram um resultado interessante. Na Figura 4.15 procuramos relacionar a absorção no comprimento de onda a 250 nm com as doses aplicadas que variaram de 100 a 750 kGy. Esta relação linear permite que o PVDF/OG seja utilizado como dosímetro para altas doses de radiação. Para doses superiores a 750 kGy, a intensidade de absorção não está mais ajustada à relação linear anterior. A intensidade de pico para 1000 kGy é menor do que para 750 kGy.

Figura 4.15: Relação entre a dose de radiação e a intensidade de absorção no comprimento de onda em 250 nm.



Na Figura 4.16 são apresentados os espectros de UV-Vis para o PVDF puro e o PVDF/OG com 1,88% de OG, ambos não irradiados, sendo que o último foi gerado empregando a subtração do espectro de absorbância para o PVDF puro da amostra de PVDF/OG. Nota-se que o singleto e o duplete das ligações conjugadas C=C dão origem aos picos de absorção a 195 nm e 223 nm, respectivamente, observados no espectro do PVDF puro. No espectro a intensidade de absorção mostra um pequeno pico próximo de 220 nm, o que corresponde à transição  $\pi-\pi^*$  das ligações C-C aromáticas de GO e um pico maior ligeiramente deslocado para o OG em 256 nm. Esse pico, em OG puro, é reportado como sendo centrado em 230 nm (LIZ, 2011). Assim, como este pico não está presente nem em espectros individuais de PVDF nem de PVDF/OG, podemos concluir que é devido à radio-indução de uma nova ligação química, que poderia ser atribuída à ligação entre as folhas de grafeno e o PVDF em cadeias principais.

Figura 4.16: Espectro no UV-Vis para PVDF puro e PVDF/OG com 1,88% de OG, ambos não irradiados.

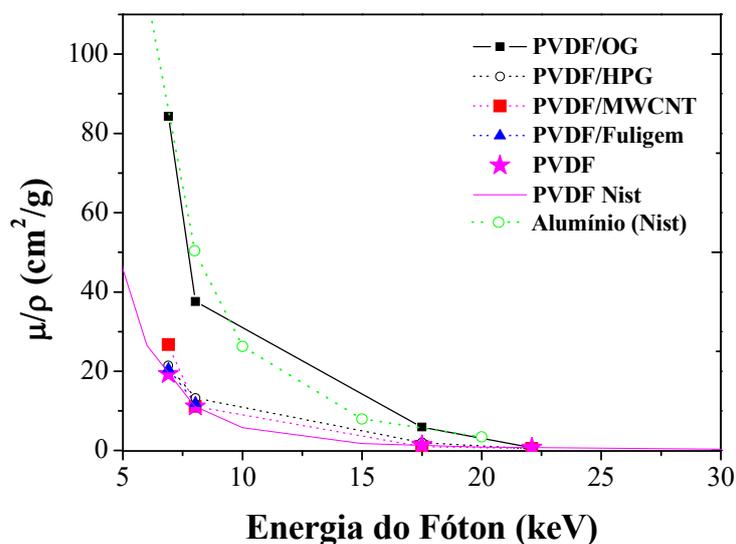


### 4.3. Propriedades de atenuação de raios X do PVDF/OG

Para investigar as propriedades relacionadas à atenuação de raios X pelos nanocompósitos de PVDF/OG, foram sintetizados outros nanocompósitos poliméricos de PVDF com outros materiais grafíticos. Neste sentido, foram produzidos os compósitos PVDF/HPG (grafite de alta pureza), PVDF/MWCNT (nanotubos de carbono de paredes múltiplas) e PVDF/Fuligem. Todos os nanocompósitos foram preparados com aproximadamente a mesma proporção, isto é, 1,88 % de materiais grafíticos. Os filmes produzidos, com espessura variando de 15 até 40  $\mu\text{m}$ , foram expostos a feixes de raios X, filtrando-se as linhas  $K_{\alpha}$  de tubos de raios X com alvo de cobalto, cobre, molibdênio e prata.

Na Figura 4.17 são apresentados os dados dos coeficientes de atenuação em massa do PVDF não irradiado, PVDF e alumínio (NIST, 2017) e os compósitos de PVDF/OG (1,88%), PVDF/MWCNT (1,96%), PVDF/HPG (1,96%) e PVDF/Fuligem (1,96%). Os dados do PVDF/OG foram medidos nos tubos raios X com alvo de Cobalto ( $E=6,5$  keV), Cu ( $E=8,5$  keV), Mo ( $E=17,5$  keV) e Ag ( $E=22,1$  keV). Os dados dos compósitos de PVDF com materiais grafíticos (PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/Fuligem) foram medidos apenas nos tubos de raios X com alvo de Co e Cu, devido ao comportamento anômalo do PVDF/OG que ocorrem nas energias de 6,5 e 8,5 keV.

Figura 4.17: Espectrogramas na difração de raios X.



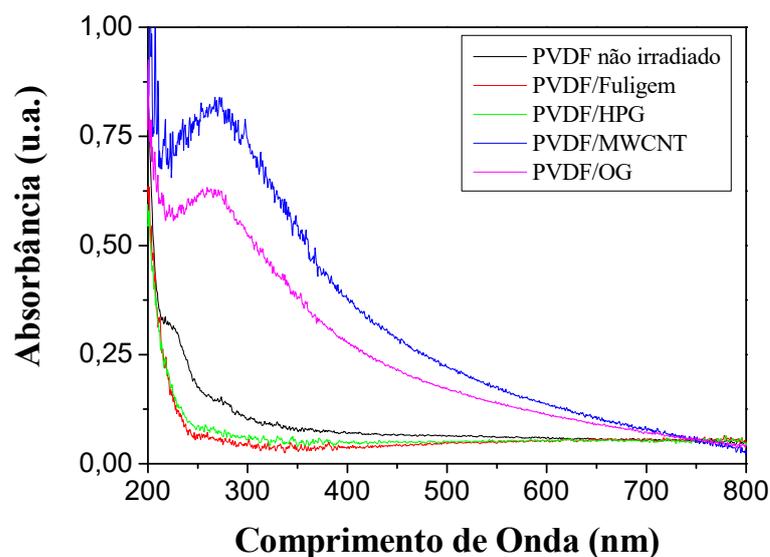
Nota-se na Figura 4.17, que a adição de materiais gráfiticos aumenta o valor do coeficiente de atenuação, sendo que a escala de aumento desse coeficiente segue a ordem crescente: PVDF, PVDF/MWCNT, PVDF/HPG e PVDF/OG. A atenuação do PVDF/OG se apresentou extraordinariamente maior do que nos outros nanocompósitos. Os outros materiais gráfiticos dotados de estrutura cristalina, OG, HPG e MWCNT, apresentam uma característica de atenuação. O fato da fuligem ser um material amorfo, constituído de uma dispersão coloidal de partículas muito finas, indica que estruturas cristalinas de carbono podem atenuar mais que estruturas amorfas. Ressalta-se que diferentes estruturas cristalinas apresentam diferentes coeficientes de atenuação em massa quando dispersos na matriz do PVDF, sendo que o grafeno é a que apresenta o maior valor. O HPG (grafite de alta pureza) apresenta o segundo maior coeficiente sendo inclusive usado como monocromador de raios X para esta faixa energética.

A curva teórica do Al que aparece na Figura 4.18 tem cunho comparativo; observa-se que, por uma coincidência extremamente singular, ao se adicionar 1,88% de OG no PVDF, o compósito passa a expressar um coeficiente de atenuação bastante análogo ao do Al para energias menores que cerca de 8,5 keV.

Além das propriedades que o grafeno apresenta, como força e rigidez, leveza, alta condutividade térmica e elétrica, transparência e impermeabilidade, denota-se, com os resultados, uma importante característica de atenuação de raios X.

Os espectrogramas no UV-Vis das amostras de materiais gráfiticos de PVDF puro, PVDF/Fuligem, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/OG são apresentados na Figura 4.18. Podemos observar que a adição de fuligem e o HPG melhoram a transparência óptica na faixa de Ultravioleta (200 a 360 nm).

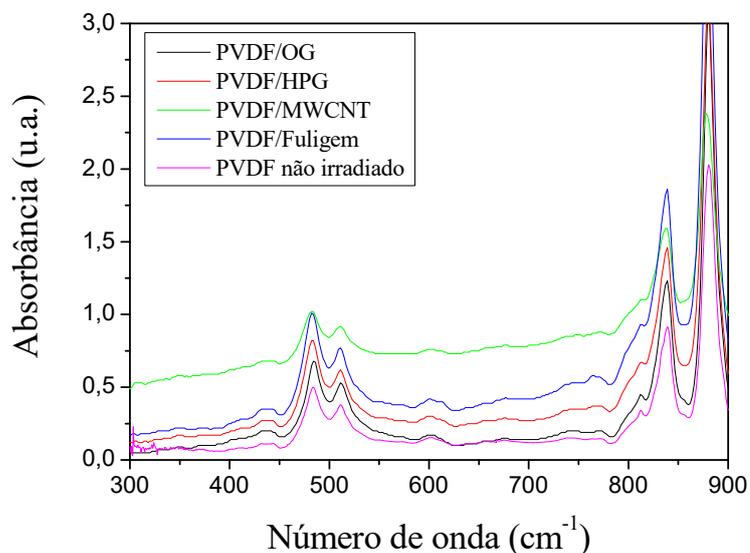
Figura 4.18: Espectrogramas UV-Vis das amostras de materiais gráfiticos de PVDF não irradiado, PVDF/Fuligem, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/OG.



Os espectros no FTIR para o PVDF puro, PVDF/Fuligem, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/OG são apresentados na Figura 4.19 onde podemos observar que todos os nanocompósitos e também o PVDF não irradiado estão na fase ferroelétrica  $\beta$ , uma vez que os picos relativos à fase  $\alpha$  não estão presentes entre 600 e 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Podemos dizer também que a fase  $\beta$  do PVDF, característico de amostras produzidas por *casting* (evaporação de solução) em temperaturas entre 60 e 80  $^{\circ}\text{C}$ , é mantida nos nanocompósitos com materiais gráfiticos evaporados na mesma faixa de temperatura, conforme a Tabela 4.1.

Figura 4.19: Espectros no FTIR para o PVDF puro, PVDF/Fuligem, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/OG.



A Tabela 4.4 apresenta a relação entre o calor latente de fusão e a temperatura de fusão obtidos através da análise térmica das amostras do PVDF não irradiado, PVDF/OG, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/Fuligem. É importante observar que dentre todos os materiais gráfiticos, o que menos altera o volume cristalino do PVDF é o OG mostrando mais uma vez, que a adição de OG na matriz polimérica induz o aumento da resistência da estrutura cristalina do PVDF/OG aos danos de radiação quando comparados com os outros materiais gráfiticos.

Tabela 4.4 - Relação entre o calor latente de fusão e a temperatura de fusão obtidos com a técnica de DSC das amostras do PVDF não irradiado, PVDF/OG, PVDF/HPG, PVDF/MWCNT e PVDF/Fuligem.

	<b>PVDF</b>	<b>PVDF/OG</b>	<b>PVDF/HPG</b>	<b>PVDF/MWCNT</b>	<b>PVDF/Fuligem</b>
<b>Calor Latente de Fusão (J/g)</b>	44,10	39,57	30,28	28,80	34,40
<b>Temperatura de Fusão (°C)</b>	160,0	159,30	150,80	155,70	155,90

## 5. CONCLUSÕES

Nanocompósitos de PVDF/OG foram sintetizados com diversos percentuais de Óxido de Grafeno e irradiados com doses gama variando de 100 a 1000 kGy. Os resultados de espectrometria no infravermelho revelaram que o nanocompósito não irradiado é cristalizado na fase cristalina beta do PVDF. Os dados de FTIR ainda revelaram que a introdução de folhas de grafeno na matriz polimérica inibe a radio-oxidação e formação de ligações C=C pelo processo de irradiação, diferentemente do que ocorre no homopolímero PVDF.

Os perfis de PVDF/OG em análises térmicas de DSC e DTA revelaram um aumento do volume cristalino do nanocompósito para doses de 500 e 1000 kGy, quando comparadas com o volume da amostra irradiada com 100 kGy. Este comportamento é oposto ao que acontece no PVDF puro irradiado, que apresenta diminuição do volume. A TG mostrou um aumento na temperatura de degradação térmica do PVDF/OG em relação ao PVDF puro.

As micrografias realizadas no MEV indicaram que a presença do OG impede a formação de esferulitas cristalinas no nanocompósito. Indicou ainda a presença de poros no filme nanocompósito.

A absorção no UV-Vis do PVDF/OG em 250 nm pode ser usada para fins de dosimetria de altas doses entre 100 e 750 kGy. O mesmo comportamento foi observado para a absorbância no infravermelho, utilizando-se a banda centrada em  $1.591\text{ cm}^{-1}$ .

Nanocompósito de PVDF/OG com 1,88 % de OG apresentou coeficiente de atenuação mássico equivalente ao do alumínio e bem superior aos coeficientes de atenuação medidos para compósitos de PVDF com outros materiais gráfiticos, isto é, grafite de alta pureza, nanotubos de paredes múltiplas e fuligem.

## REFERÊNCIAS

- AIEA (2002). Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series No. 409, Vienna, 2002.
- ADEM, E.; RICKARDS, J.; BURILLO, G.; AVALOS-BORJA, M. Changes in polyvinylidene fluoride produced by electron irradiation. *Radiat Phys Chem* 1999.
- ALLEN, N. S.; EDGE, M. Fundamentals of polymer degradation and stabilization. London; New York: Elsevier Applied Science, p.201, c1992.
- AZMAN, N. Z. N.; SIDDIQUI, S. A.; HAROOSH, H. J.; ALBETLAN, H. M. M.; JOHANNESSEN, B.; DONG, Y.; LOW, I. M., Characteristics of X-ray attenuation in electrospun bismuth oxide/poly(lactic acid) nanofibre mats. *J. Synchrotron Rad.* 2013, 20, (5), 741-748.
- BATISTA, A. S. M. 2012. **Estudo dos efeitos da radiação gama na estrutura do homopolímero PVDF e seus copolímeros fluorados para aplicação em dosimetria gama de preparação de nanocompósitos com nanotubos de carbono e óxido de grafeno.** Tese de doutorado - Departamento de Engenharia Nuclear. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- Botelho, G.; S. Lanceros-Mendez, A.M. Gonçalves, V. Sencadas, J.G. Rocha, "Relationship between processing conditions, defects and thermal degradation of poly(vinylidene fluoride) in the  $\beta$ -phase" in *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, 2008, pp.72-78.
- BOULLIER, I.; ESNOUF, S.; LE MOËL, A. Radiooxidation of Fluoropolymers: identification of oxidation products. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 41, 1509 – 1517, 2003.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. Polymer Handbook. Wiley-Interscience, 2003.
- BIKIT, I. Gamma Rays: Technology, Applications and Health Implications (Physics Research and Technology). Nova Science Pub Inc, 2012.
- CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, c2008. xx, 705 p. ISBN 9788521615958 (broch.).
- CAMARGO, P. H. C.; SATYANARAYANA, K. G.; WYPYCH, F. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities. *Mat. Res.*, 12, 2009.
- CARPIO, D. C. F. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo.** Dissertação de mestrado, PUC - RJ (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro), Departamento de Engenharia de Materiais, 2009.
- C. YU, D. LI, W. WU, C. LUO, Y. ZHANG, C. PAN, "Mechanical property enhancement of PVDF/graphene composite based on a high-quality graphene" in *Journal Materials Science*, vol. 49, 2014, pp. 8311-8316.

CHACON, Y. G. **Análise de um compósito pultrudado: microscopia digital, caracterização mecânica e envelhecimento**. Tese de doutorado, PUC-RIO (Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro), 2008.

CHANG, C. Direct-Write Piezoelectric Nanogenerator by Near-Field Electrospinning. Tese de doutorado, Universidade da Califórnia, Berkeley, 2009.

CHOI, W. ; LEE, J. Graphene: Synthesis and Applications. CRC Press, 2011.

DAUDIN, B.; LEGRAND, J. F.; MACCHI, F. J. Appl. Phys. 70 (1991) 4037.

DE CASTRO, L.; SILKUNAS, N.; RODOLFO, J. A. Durabilidade dos polímeros. São Paulo (2002) 24. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Construção Civil.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras, materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Disponível em: <<http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>>. Acesso em: 9 de Abril de 2017.

DE PAOLI, M. A. Degradação e estabilização de polímeros. Disponível em: <<http://chemkeys/blog/2008/09/03/degradacao-e-estabilizacao-de-polimeros>>. Acesso em: 7 de março de 2016.

DESROSIERS, M. F. Post-Irradiation Study of the Alanine Dosimeter. J Res Natl Inst Stand Technol. 119: 277–295, 2014.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; CHARLIER, J. C.; HERNÁNDEZ, E. Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. Philosophical transactions of the royal society A, 362, 2004.

DROBNY, J. G. Technology of fluoropolymers, 2 Ed., CRC Press, New York, 2009.

DUMAS, L. Post-modification par irradiation  $\gamma$  de polymères à base de fluorure de vinilidène: Applications aux membranes séparatrices de supercapacité. Autre. INSA de Lyon, 2012.

ESTEVEZ, A.C.C.; BARROS-TIMMONS, A.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. *Química nova*. Volume 27, nº 5: 798 – 806, 2004.

FARIA, L. O.; Propriedades Estruturais e Cinética das Transições de Fase de Blendas Poli(fluoreto de vinilideno trifluor-etileno)/Poli(metacrilato de metila). 1999. 130 fl. Tese (Doutorado em Física), Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1999.

FERREIRA, H. P. **Modificação de poli(fluoreto de vinilideno) induzida por radiação gama para aplicação como compósito ionomérico de metal-polímero**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

FLORIN, R. E.; WALL, L. A. Gamma irradiation of fluorocarbon polymers. J Research Natl Bur Standards 1961.

FONTAINHA, C. C. P. Polymer-based Nanocomposites of P(VDF-TrFE)/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Applied to X-ray Shielding, Research & Reviews: Journal of Material Sciences, 2016.

FORSYTHE, J.S., HILL, D. J. T. The radiation chemistry of fluoropolymers. Prog Polym Sci 2000.

FUCHS, J.; GOERBIG, M. O. Introduction to the Physical Properties of Graphene. Disponível em: [http:// web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf\\_CoursGraphene2008.pdf](http://web.physics.ucsb.edu/~phys123B/w2015/pdf_CoursGraphene2008.pdf) Acessado em: 9 de Abr. de 2017.

FUENTE, J. Technology Reduces Price Of graphene. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/technology-reduces-price-graphene-ritesh-dewan-rdx>>. Acesso em: 9 de Abril de 2017.

GALPAYA, D. **Synthesis, Characterization and Applications of Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites.** 219 f. Tese (Doutorado em Nanotecnologia e ciência do materiais) – Queensland University of Technology, Austrália, 2015.

GAUGLITZ, G.; VO-DINH, T. Handbook of Spectroscopy. Disponível em: <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~dandroic/nastava/fem/temp/00/Handbook%20of%20Spectroscopy%20-%20G.%20Gauglitz%20,%20T.%20Vo-Dinh.pdf> Acessado em: 9 de Abr. de 2017.

GERALDES, A. N. Obtenção de membranas poliméricas fluoradas para uso em células a combustível. Tese de doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo 2008.

GOMES, E. V. D.; VISCONTE, L. L. Y.; PACHECO, E. B. A. V. 2010. Processo de organofilização de vermiculia brasileira com cloreto de cetiltrimetilamônio. **Cerâmica**, vol. 56, n. 337. São Paulo.

GRADY, B.P. Effects of Carbon Nanotubes on Polymer Physics, Journal of Polymers Science part B: Polymer Physics, 50, 591–623, 2012.

GREGORIO JR, R.; UENO, E. M. Journal of Materials Science 34 (1999), 4489-4500.

GUSAROV, B. PVDF polymères piézoélectriques: caractérisation et application pour la récupération d'énergie thermique. Tese de doutorado. Université Grenoble Alpes, 2016.

HAYNES, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 95 edition, 2014.

HARPER, C. A. Modern plastics handbook. McGraw-Hill, 2000.

HASEGAWA, R.; TAKAHASHI, Y.; Chatani, Y; Tadokoro, H. Molecular Conformation and Packing of Poly(vinylidene fluoride). Stability of Three Crystalline Forms and the Effect of High Pressure Polym. J. 3, 600 (1972).

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 1991.

IMAT. Carbon nanotubes. Disponível em: [www.imatproject.eu/en/technology-111/carbon-nanotubes-124](http://www.imatproject.eu/en/technology-111/carbon-nanotubes-124) Acessado em: 9 de Abr. de 2017.

JOSE-YACAMAN, M.; RENDON, L.; ARENAS, J.; SERRA, M. C. Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material. *Science*, 273, 1996.

JUNIOR, R. A. R. **Micropilares de pvdf, microrreatores de pdms e aceleração de reações sonoquímicas com o transdutor ultrassônico do polímero fluoreto de polivinilideno.** 2013. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2013.

KAWAI, H. (1969). "The Piezoelectricity of Poly (vinylidene Fluoride)". *Japanese Journal of Applied Physics*. 8 (7): 975.

KHARITONOV, A. P. Direct Fluorination of Polymers. Nova Science Publishers Inc, 2008.

KIM, J. K., MAI, Y.W., *Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*, 1st Edition, Amsterdã, Elsevier Science, 1998.

KIM, H.; ABDALA, A.A.; MACOSKO, C.W. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 43: 6515-6530, 2010.

KIM, T. H. Characterization and applications of piezoelectric polymers. Relatório técnico nº. UCB/EECS-2015-253. Universidade da Califórnia, Berkeley, 2015.

KOCHERVINSKII, V.V. The structure and properties of block poly(vinylidene fluoride) and systems based on it, *Russian Chemical Reviews*, 65, p. 865-913, 1996.

KUILLA, T.; BHADRA, T.; YAO, D.; KIM, N.H. Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in Polymer Science*, 35, 1350-1375, 2010.

KUMAR, A.; LEE, C. H. Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends. *Synthesis and Biomedical Applications of Graphene: Present and Future Trends*. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-graphene-science/synthesis-and-biomedical-applications-of-graphene-present-and-future-trends>. Acesso em: 9 de Abril de 2016.

LIZ, O. S. R.; MEDEIROS, A.S.; FARIA, L.O. FTIR and DSC Studies on Gamma Irradiated P(VDF-HFP) Fluoropolymers Applied to Dosimetry. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms (Print)*, v. 269, p. 2819-2823, 2011.

LOVINGER, A. J. Ferroelectric Polymers, *Science* 220 (1983) 1115-1121.

LQES (Laboratório de Química do Estado Sólido) – Óxido de grafeno e suas sutilezas! Disponível em: [http://lqes.iqm.unicamp.br/canal\\_cientifico/lqes\\_news\\_backup/lqes\\_news\\_cit/lqes\\_news\\_2013/lqes\\_news\\_novidades\\_1711.html](http://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news_backup/lqes_news_cit/lqes_news_2013/lqes_news_novidades_1711.html). Acesso em: 6 de março de 2017.

LYONS, B. J. Radiation crosslinking of fluoropolymers - a review. *Radiat Phys Chem* 1995;45:159.

MACCHI, F., DAUDIN, B.; ERMOLIEFF, A.; MARTHON, S.; LEGRAND, J. F. *Radiat. Effects Defects Solids* 118 (2) (1991) 117.

MAKUUCHI, K.; CHENG, S. *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*. Wiley, 2012.

MARCANO, D. C.; KOSYNKIN, D. V.; BERLIN, J. M., SINITSKII, A.; SUN, Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LUAND, W.; TOUR, J. M. 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, vol. 4, n. 8, p. 4806-4814. DOI: 10.1021/nn1006368.

MCLAUGHLIN, W.L. A national standardization programme for high-dose measurements. In *High-Dose Measurements in Industrial Radiation Processing*, Technical Report Series No. 205, IAEA Publication STI/PUB/10/205 (Vienna: International Atomic Energy Agency), p.17, 1981.

MEDEIROS, A. S.; FARIA, L. O. High Gamma Dose Response of Poly(vinylidene Fluoride) Copolymers, *Nuclear INST. and Methods in Phys. Research* a 587 (2008) 315–318.

MEDEIROS, A. S.; L. O. FARIA, “High gamma dose response of poly(vinylidene fluoride) copolymers”, in *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B, Beam Interactions with Materials and Atoms* (Print), v. 268, 2010, pp. 2740 – 2743.

MILANI, A.; CASTIGLIONI, C.; RADICE, S. 2015. Joint experimental and computational investigation of the structural and spectroscopic properties of poly(vinylidene fluoride) polymorphs." *The journal of physical chemistry B*, 119, 2015.

MILLER, A. A. EFFECTS OF HIGH-ENERGY RADIATION ON POLYMERS, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1959.

MILLER, A.; MCLAUGHLIN, W.L. Calculations of energy dependence of dosimetric response to ionizing photon. In *Trends in Radiation Dosimetry*, edited by W.L. McLaughlin, (Oxford :Pergamon Press) *Int. Journal Applied Radiation Isotopes*, 33, 1299, 1982.

MITCH, M. G. Dosimetry for High-Dose Applications. Disponível em: <<https://www.nist.gov/calibrations/dosimetry-high-dose-applications>>. Acesso em: 9 de Abril de 2017.

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.

NAMBIAR, S.; OSEI, E. K.; YEOW, J. T. W., Polymer nanocomposite-based shielding against diagnostic X-rays. *J. Appl. Polym. Sci.* 2012, 127, (6), 4939-4946.

NIST. National Institute of Standards and Technology. Disponível em: <<https://www.nist.gov>> Acesso em: 9 de Abr. de 2017.

NOBEL, A. Immun-Blot® PVDF Membrane for Protein Blotting. Disponível em: <[http://www.bio-rad.com/LifeScience/pdf/Bulletin\\_4006127A.pdf](http://www.bio-rad.com/LifeScience/pdf/Bulletin_4006127A.pdf)>. Acessado em: 9 de Abr. de 2017.

NOVOSELOV, K. S.; GEINM, 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*, 306, 2004.

OREGON, FTIR Spectroscopy. Disponível em: <FTIR instrumentation and theory>. Acesso em: 4 de Abril de 2017.

PAINTER, P. C.; COLEMAN, M. M. Fundamentals of polymer science: an introductory text. Lancaster, Pa.: Technomic Pub. Co, 1997.

PATONAY, G.; BECKFORD, G.; HÄNNINEN, P.; GAUGLITZ, G.; MOORE, D. UV–Vis and NIR Fluorescence Spectroscopy. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527654703.ch26/summary>>. Acesso em: 6 de Abril de 2017.

PARK, S. J.; CHAE, S. W.; RHEE, J. M.; KANG, Bulletin of the Korean Chemical Society, 31, 2279–2282, 2010.

PASSATORE, C. R. Química dos polímeros. Disponível em: <http://www.profjuarezdenadai.yolasite.com/resources/APOSTILA%20QUÍMICA%20DOS%20POLÍMEROS%202011.pdf>. Acessado em: 9 de Abr. de 2017.

PETZELT, J. LEGRAND, J. F.; PACESOVA, S.; KAMBA, S. Far infrared and submillimetre studies of the ferroelectric phase transition in (VF<sub>2</sub>-F<sub>3</sub>E) copolymers. *Phase Transition*, 12, p. 305, 1988.

PRADHAN, N. R.; IANNACCHIONE, G. S. Thermal properties and glass transition in PMMA + SWCNT composites, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, 2010.

QIAN, D.; DICKEY, E.C.; ANDREWS, R.; RANTELL, T. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 20, pp. 2868–2870, 2000

REICHMANIS, E.; FRANK, C. W.; O'DONNELL, J. H.; HILL, D. J. T. Radiation Effects on Polymeric Materials. *Irradiation of Polymeric Materials*, 527, 1993.

RIGHETTI, M. C. Crystallization of Polymers Investigated by Temperature-Modulated DSC. Disponível em: <[www.mdpi.com/1996-1944/10/4/442/pdf](http://www.mdpi.com/1996-1944/10/4/442/pdf)> Acesso em: 27 de Abr. de 2017.

SALA, O. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.

SANTOS, M. N.; OPELT, C. V.; LAFRATLA, F. H.; LEPIENSKI, C. M.; PEZZIN, S. H.; COELHO, L. A. F. *Mater. Sci. Eng. A: Struct. Mater. Properties Microstruct. Process*, 528, 4318–4324, 2011.

SANDERSON, R. T. Chemical bonds and bond energy. Disponível em: <http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm>. Acessado em 20 de Mar. de 2016.

SCHIMITBERGER, T.; FERREIRA, G. R., AKCELRUD, L. C., SARAIVA, M. F., BIANCHI, R.F. X-rays sensing properties of MEH-PPV, Alq<sub>3</sub> and additive components: A new organic dosimeter as a candidate for minimizing the risk of accidents of patients undergoing radiation oncology. *Medical Engineering & Physics.*, v. 35, n. 1, p. 140–144, jan. 2013.

SCHIMITBERGER, Thiago. Desenvolvimento de filmes dosimétricos fotoluminescentes à base do PBAT e do MEH-PPV para aplicação em dosimetria de altas doses de radiação gama. 2015. DOUTORADO (Doutorado em Ciências e Técnicas Nucleares) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SENCADAS, V.; Gregorio Filho, R; Lanceros-Mendez, S. Processing and characterization of a novel nonporous poly (vinilidene fluoride) films in the  $\beta$  phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 2006.

SOARES. G. A; SQUAIR, P. L, PINTO, F. C.; BELO, L. C. M.; GROSSI, P. A. Assessment of Dose Rates in Industrial Gamma Irradiation Facilities Using Fricke and Thermoluminescent Dosimetric Systems. International Nuclear Atlantic Conference - INAC. Rio de Janeiro, RJ, Brazil, out. 2009.

SUDESH; KUMAR, N.; DAS, S; BERNHARD, C.; VARMA, G. D. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB<sub>2</sub>. *Superconductor Science and Technology*, 29, 2013.

STROYAN, J. J. Processing and characterization of PVDF, PVDF-TrFE, and PVDF-TrFE-PZT composites. 2004. 715. Dissertação de mestrado. Washington State University, 2004.

TEIXEIRA, C. E. Sobre a teoria da difração de raios-X em estruturas tridimensionais. 2014. 145 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

THEMA, F. T; M. J. MOLOTO; E. D. DIKIO; N. N. NYANGIWE; L. KOTSEDIM. MAAZA, M. KHENFOUCH, “Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide”, in *Journal of Chemistry*, 2013, pp. 1-6.

THENG, B. K. G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes: Elsevier, Amsterdam, 1979.

TIAN, L.; HUANG, X; TANG, X. Study on morphology behavior of PVDF-based electrolytes. *J. Appl. Apply, Sci.*, 92, 2004.

TIM, R.; DARGAVILLE, M. C.; CELINA, J. M.; ELLIOTT, P. M.; CHAPLYA, G. D.; JONES, D. M.; MOWERY, R. A.; ASSINK, R. L.; CLOUGH, J. W. M. Characterization, Performance and Optimization of PVDF as a Piezoelectric Film for Advanced Space Mirror Concepts. Sandia Report, SAND2005-6846, 2005.

TURNER, E. J. *Atoms, Radiation, and Radiation Protection*. Atoms, Radiation, and Radiation Protection. Wiley-VCH, 2007.

WAGNER, H. D.; LOURIE, O.; FELDMAN, Y.; TENNE, R. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. *Applied Physics Letters*, 72, 188, 1998.

WAGNER, P. Carbon Nanotubes: Small Structures with Big Promise. Disponível em: <<https://www.dsiac.org/resources/journals/dsiac/fall-2014-volume-1-number-2/carbon-nanotubes-small-structures-big-promise>>. Acesso em: 9 de Abril de 2017.

WANG, T. T. Properties of piezoelectric poly(vinylidene fluoride) films irradiated by  $\gamma$ -rays. *Ferroelectrics* 1982.

WAKEFIELD, M. P. Polymer Advances in the Interwar Period: The Impact of Science on World War II. Disponível em: <[http://www.almc.army.mil/alog/issues/Mar-Apr07/polymer\\_advan.html](http://www.almc.army.mil/alog/issues/Mar-Apr07/polymer_advan.html)>. Acesso em: 9 de Abril de 2016.

WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações*. Artliber, 2005.

WYPYCH, G. *Handbook of Polymers*. ChemTec Publishing, 2011.

WU, S. Y.; YUEN, S. M.; MA, C. C. M.; HUANG, Y. L.; TENG, C. C. Molecular motion, morphology and properties of 3-isocyanato-propyltriethoxysilane-modified multi-walled carbon nanotube/epoxy composites, *Micro and Nano Letters*, 6, 463–467, 2011.

XU, H.; CHENG, Z. Y.; OLSON, D.; MAI, T.; ZHANG, Q. M.; KAVARNOS, G. (16 April 2001). "Ferroelectric and electromechanical properties of poly(vinylidene-fluoride–trifluoroethylene–chlorotrifluoroethylene) terpolymer". *Applied Physics Letters*.

ZHANG, Q. M.; BHARTI, V.; KAVARNOS, G.; SCHWARTZ, M. (Ed.), (2002). "Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and its Copolymers", *Encyclopedia of Smart Materials*, Volumes 1–2, John Wiley & Sons, 807–825.

ZHANG, X.; COLEMAN, A. C.; KATSONIS, N.; BROWNE, W. R.; VAN WEES, B. J.; FERINGA, B. L. Dispersion of Graphene in Ethanol Using a Simple Solvent Exchange Method. *Chem. Commun*, v. 46, p. 7539–7541, 2010.

ZHAO, Z.; YU, W.; CHEN, X. Study on increase in crystallinity in  $\gamma$ -irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiat Phys Chem* 2002.

ZHUDI, Z.; WENXUE, Y.; XINFANG, C. Study on increase in crystallinity in  $\gamma$ - irradiated poly(vinylidene fluoride). *Radiation Physics and Chemistry*, 65, 173-176, 2002.