

INCORPORAÇÃO DE PLAQUETAS DE GRAFENO AO POLIETILENO DE MÉDIA DENSIDADE, USANDO COMPATIBILIZANTE PARA APLICAÇÃO DE GEOMEMBRANAS

Sofia Scott Rodrigues¹; Guilherme Wolf Lebrão ²

¹ Aluna de Iniciação Científica do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

² Professor do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT).

Resumo *O presente trabalho avaliou o efeito da incorporação de nanoplaquetas de grafeno silanizado ao polietileno de média densidade (PEMD), com o objetivo de desenvolver um compósito de maior desempenho mecânico para aplicação em geomembranas. Foram realizados ensaios de tração e rasgo, bem como análises de FTIR (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier) e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Os ensaios mecânicos mostraram incrementos significativos em resistência, ductilidade e rigidez inicial, destacando aumento de até 2,73 MPa no limite de resistência, 113,2 MPa no módulo elástico e 564,5% na porcentagem de deformação na ruptura. O FTIR indicou que a estrutura química do PEMD permaneceu inalterada após a adição do reforço, enquanto o MEV revelou boa dispersão das nanopartículas. Os resultados apontam que o grafeno silanizado atua como reforço eficiente, contribuindo para a melhoria das propriedades mecânicas sem comprometer a integridade química do polímero.*

Introdução

A indústria da mineração demanda materiais de alto desempenho para garantir a segurança ambiental e a durabilidade das estruturas de contenção de resíduos. Nesse cenário, as geomembranas poliméricas desempenham um papel fundamental como barreiras impermeáveis em sistemas de revestimento de reservatórios e bacias de rejeitos.

Atualmente, entre os materiais mais utilizados na fabricação de geomembranas, destacam-se o polietileno (PE) e polipropileno (PP), devido ao bom equilíbrio entre flexibilidade, resistência mecânica e facilidade de processamento. No entanto, desafios relacionados à diminuição de resistência à tração e aumento de degradação a longo prazo ainda motivam pesquisas por melhorias no desempenho desses materiais (Barroso; do Vale, 2022, p.7).

Nesse sentido, a incorporação de plaquetas de grafeno a um termoplástico surge como alternativa promissora. A produção de nanocompósitos, matrizes reforçadas com partículas em escala nanométrica, tem se destacado por melhorar propriedades mecânicas, térmicas e de barreira mesmo com baixas concentrações de carga (Ellis *et al.* 2020; El Alchaby; Qaiss, 2013).

O grafeno, descoberto em 2004 por Andre Geim e Konstantin Novoselov, rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010 devido às suas propriedades excepcionais. Trata-se de um material bidimensional, composto por átomos de carbono em rede hexagonal, com alta resistência, condutividade e impermeabilidade, amplamente aplicado em compósitos, sensores, baterias e barreiras protetoras (Novoselov; Geim *et al.*, 2004).

Um dos principais desafios relacionados à utilização de grafeno puro como reforço em matrizes poliméricas é seu alto custo, que inviabiliza a produção escalonável do material reforçado. De acordo com os dados de comercialização da empresa Sigma-Aldrich, o valor de apenas 100 mg de grafeno (Graphene nanoribbon) aproxima-se de 3 mil reais (Sigma-Aldrich, 2025). Além disso, a dispersão da nanopartícula na rede polimérica é dificultada devido à baixa interação entre o grafeno, fase inorgânica, e o polímero, fase orgânica.

Diante das limitações em materiais atualmente utilizados, esta pesquisa tem como objetivo desenvolver um nanocompósito de PEMD com plaquetas de grafeno, visando à obtenção de um material com maior uniformidade e menor custo de produção. As nanoplaquetas de grafeno foram escolhidas por apresentarem custo inferior ao grafeno puro, mantendo propriedades funcionais relevantes. Para favorecer a dispersão e a interação entre a matriz polimérica (fase orgânica) e o

reforço nanométrico (fase inorgânica), foi adicionado um compatibilizante à base de silano (Abbas, 2021). A metodologia adotada parte da hipótese de que o compósito resultante apresentará melhoria nas propriedades mecânicas e estrutura final mais homogênea.

Material e Métodos

Matéria-prima

No desenvolvimento do nanocompósito, foram utilizados PEMD, compatibilizante de silano, plaquetas de grafeno e etanol anidro. As plaquetas de grafeno foram adquiridas da empresa Noova Materials. De acordo com as especificações do fabricante, as partículas possuem de 3 a 6 μm de diâmetro e 6-15 nm de espessura. A composição das plaquetas é de >95% de carbono, <5% de cinza e <1% de umidade. O compatibilizante, 3-aminopropiltrietoxissilano, foi adquirido através da fornecedora Sigma- Aldrich (440140). A matriz de PEMD foi obtida na forma de *pellets* através da fornecedora Dow (NG6895).

Tratamento do reforço

As plaquetas de grafeno são aglomerados de partículas pequenas e, para que apresentem adequada interação com o compatibilizante e homogeneidade na matriz polimérica, devem ser dispersadas através da separação das camadas de agregados, aumentando a superfície de contato e, conseqüentemente, a capacidade de interagir. Assim, o procedimento de tratamento do reforço iniciou-se com a adição de 50 mL (38,67 g) de etanol anidro a 0,7030 g de plaquetas de grafeno, mistura que foi levada, em um béquer de teflon, ao ultrassom de haste (Figura 1) por 8 minutos, em amplitude de 30 μm e energia final de 12,226 J. Depois, a amostra esfriou até que sua temperatura fosse menor que 25°C.

Figura 1 - Ultrassom de haste



Em seguida, adicionou-se 0,0070 g do compatibilizante com o auxílio de uma seringa, cerca de 3 gotículas, de acordo com a especificação do fabricante (Sigma-Aldrich), na proporção de 1% em massa em relação ao reforço inorgânico de grafeno. Assim, a mistura foi levada para a chapa de agitação magnética durante 1 hora, de modo a garantir interação entre o reforço e o compatibilizante. Por fim, o béquer contendo as plaquetas de grafeno silanizadas e etanol anidro foi levado ao dessecador, totalizando 80 dias para a evaporação completa do etanol, garantida por teste de massas, comparando massa inicial e final da mistura, verificando a saída da massa de etanol.

Produção do nanocompósito

As amostras de nanocompósitos foram fabricadas a partir da adição de 0,089 g de plaquetas de grafeno silanizadas a 35 g de *pellets* de PEMD, mistura armazenada em invólucro de polietileno de baixa densidade, de massa desprezível. Dessa forma, garantiu-se 0,25% de reforço na matriz de cada amostra.

Observou-se que a utilização do homogeneizador termocinético (Figura 2) para o processamento de PEMD depende diretamente da temperatura da câmara do equipamento. Antes de processar os invólucros com a mistura de nanocompósito, PEMD natural foi processado a fim de, simplesmente, aquecer a câmara de cisalhamento e garantir a homogeneização adequada das amostras de nanocompósito, que foram adicionadas logo em seguida, após rápida limpeza do equipamento.

Figura 2 - Homogeneizador Termocinético



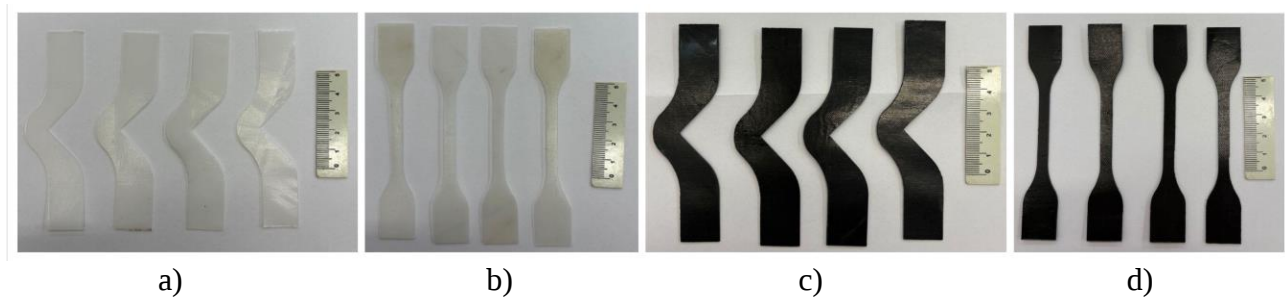
O homogeneizador termocinético foi operado a partir de constatações empíricas que funcionaram para o processamento de PEMD natural. O equipamento foi calibrado em velocidade mínima, com variação da amperagem de 5 a 10 A durante 10 segundos. A amperagem atinge 15 A por mais 10 segundos. Ao desligar o homogeneizador, foi possível observar o nanocompósito em aspecto de pó na câmara de processamento, com temperatura próxima de 120°C, próxima ao ponto de amolecimento (118°C). Em seguida, ligou-se o equipamento novamente e se observou o decaimento da amperagem até 10 A, indicando a finalização do procedimento. Após a abertura da câmara de processamento, o nanocompósito foi encontrado brilhante e uniforme.

Por fim, as amostras de nanocompósito foram levadas à prensa mecânica (Figura 3) na temperatura de 190°C, utilizando-se 3 toneladas, durante 2 minutos. A retirada das amostras no formato de placa foi feita após o decaimento gradual da temperatura dentro da própria prensa, a fim de ficarem lisas e sem rugosidades. Em seguida, as placas foram enviadas ao corte a laser, onde foram cortadas nas dimensões apropriadas de acordo com a norma ASTM D1004 para ensaio de rasgo e ASTM D6693 para ensaio de tração, conforme a figura 4.

Figura 3 - Prensa mecânica



Figura 4 - Corpos de prova: (a) PEMD natural, ensaio de rasgo; (b) PEMD natural, ensaio de tração; (c) PEMD com reforço, ensaio de rasgo; (d) PEMD com reforço, ensaio de tração



Caracterização

Para as amostras de polietileno de média densidade (PEMD) natural e com 0,25% de reforço, foram realizados ensaios mecânicos de tração e rasgo, MEV e FTIR.

Resultados e Discussão

Ensaio mecânicos

Os ensaios de rasgo e tração foram conduzidos na Máquina Universal de Ensaio Instron EMIC 23-50 (Figura 5). Os gráficos de tensão por deslocamento apresentaram os comportamentos conforme as figuras 6, 7, 8 e 9.

Figura 5 - Máquina Universal de Ensaio Instron



Figura 6 - Gráfico do ensaio de tração para PEMD natural

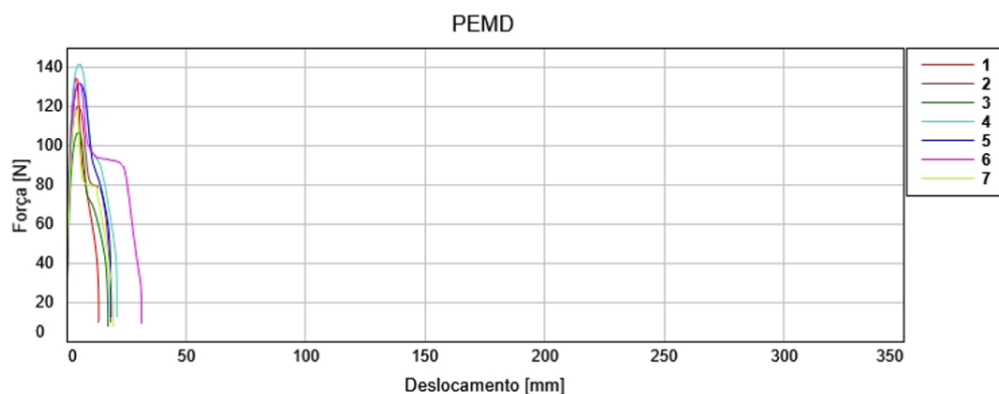


Figura 7 - Gráfico do ensaio de tração para PEMD reforçado

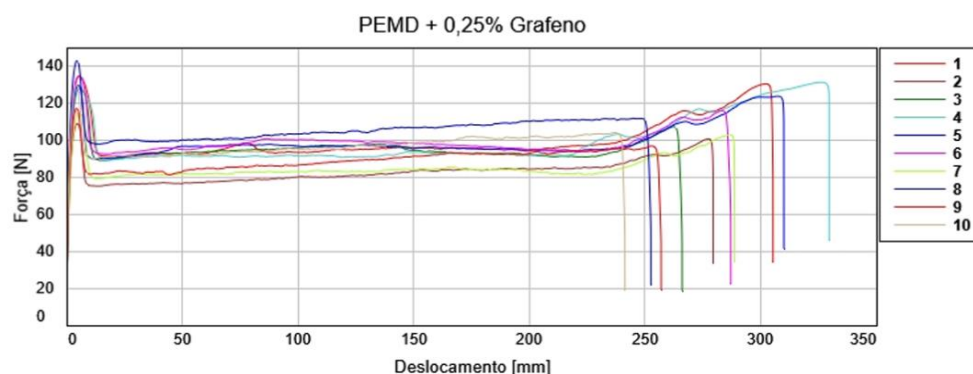


Figura 8 - Gráfico do ensaio de rasgo para PEMD natural

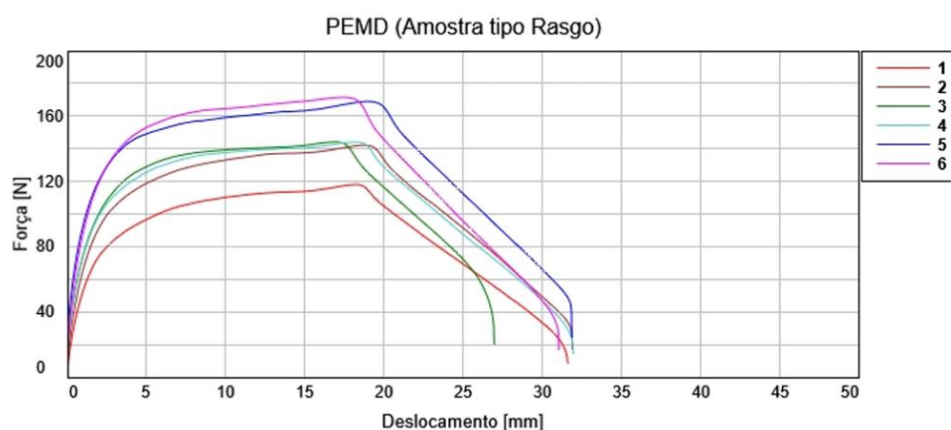
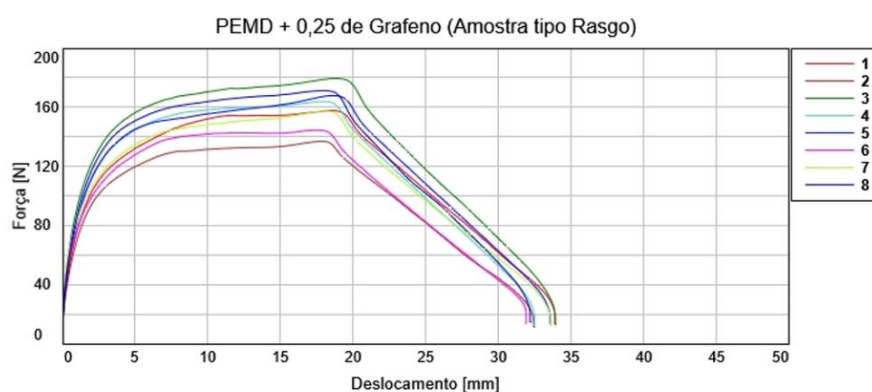


Figura 9 - Gráfico de rasgo para PEMD reforçado

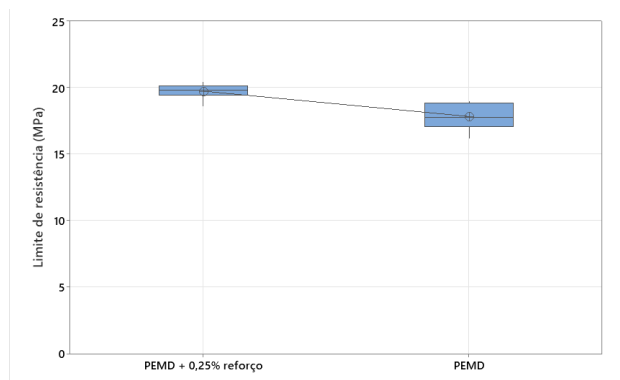


De modo a comparar os resultados dos grupos PEMD natural e com reforço, foi utilizado o teste t de Student, adequado para amostras pequenas ($n < 30$) e com variâncias populacionais desconhecidas. O teste funciona de modo a determinar se a diferença entre as médias dos dois agrupamentos é estatisticamente significativa, analisando as médias juntamente com a dispersão dos dados desses grupos, neste contexto, sinalizando se os efeitos do reforço realmente aprimoraram as propriedades do nanocompósito, em comparação à matriz natural. Possíveis erros atrelados aos resultados gerados através deste modelo estariam relacionados ao número pequeno de corpos de prova testados, sendo necessária uma amostragem maior para garantir confiabilidade mais elevada. A análise foi desenvolvida no software MiniTab, com 5% de significância.

Ensaio mecânico de tração

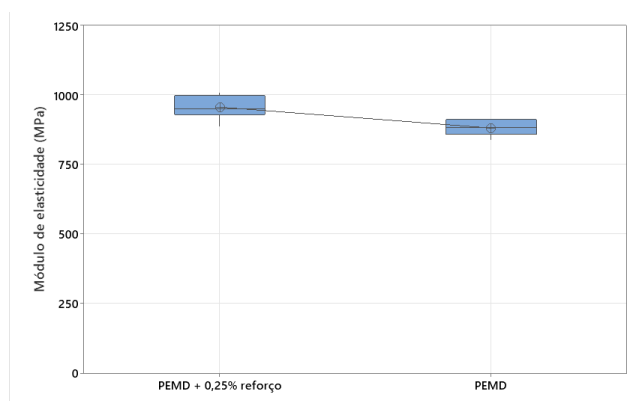
Para os resultados de limite de resistência em MPa, foram admitidas variâncias iguais para os dois grupos, de acordo com o Teste F de Igualdade de Variâncias. Observa-se que, na média, de acordo com o intervalo de confiança, no pior cenário, o valor de limite de resistência para o reforçado foi 1,085 MPa melhor que o material natural, enquanto que, no melhor cenário, 2,730 MPa maior. A diferença estimada média entre os grupos foi de 1,908 MPa. Dessa maneira, de acordo com a análise dos valores de tensão, pode-se compreender que o aumento de resistência foi estatisticamente significativo, representado pela figura 10.

Figura 10 - Boxplot de Limite de Resistência (MPa) para ensaio de tração



Para os resultados do módulo de elasticidade em MPa, foram admitidas variâncias iguais para os dois grupos, de acordo com o Teste F de Igualdade de Variâncias. Observa-se que, de acordo com o intervalo de confiança, no pior cenário, o módulo de elasticidade do material reforçado foi 37,4 MPa melhor que o material natural, enquanto que, no melhor cenário, 113,2 MPa maior. A diferença estimada média entre os grupos foi de 75,3 MPa. Dessa maneira, de acordo com a análise dos valores de módulo de elasticidade, pode-se compreender que o aumento de rigidez foi conclusivo e comprovado estatisticamente, como indicado pela figura 11. Ou seja, durante a zona elástica, observa-se que é empregado grande esforço até a criação de uma deformação no material.

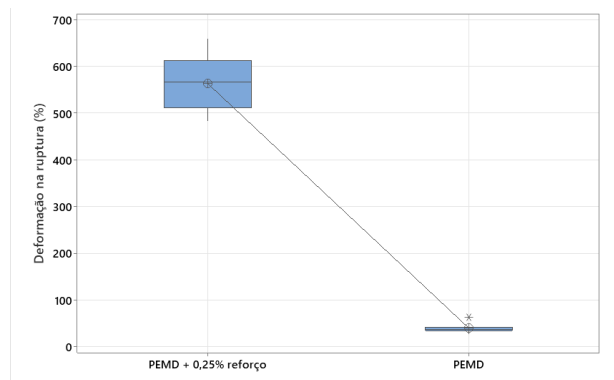
Figura 11 - Boxplot de Módulo de elasticidade (MPa) para ensaio de tração



Para os resultados de deformação na ruptura em porcentagem, não foram admitidas variâncias iguais para os dois grupos, de acordo com o Teste F de Igualdade de Variâncias. Observa-se que, de acordo com o intervalo de confiança, no pior cenário, o material reforçado foi 482,1% maior na deformação que o material natural, enquanto que, no melhor cenário, foi 564,5% maior. A diferença estimada média entre os grupos foi de 523,3%. Assim, de acordo com a análise dos valores de deformação na ruptura, pode-se compreender que o aumento da ductilidade foi conclusivo e

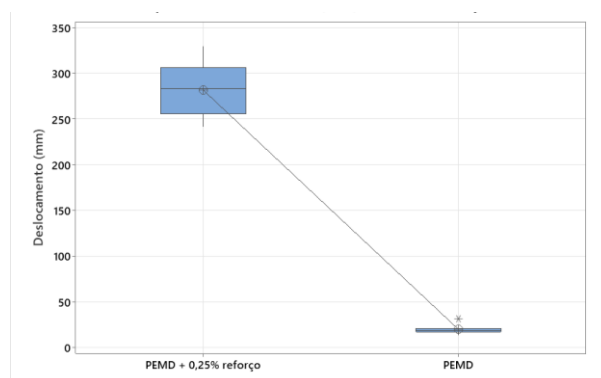
comprovado estatisticamente, como visto na figura 12. Ou seja, durante a zona de deformação plástica, observa-se extenso escoamento do material reforçado.

Figura 12 - Boxplot de deformação na ruptura (%) para ensaio de tração



Para os resultados de deslocamento em milímetros, não foram admitidas variâncias iguais para os dois grupos, de acordo com o Teste F de Igualdade de Variâncias. Observa-se que, de acordo com o intervalo de confiança, no pior cenário, a deformação do material reforçado foi 241,07 mm maior que a do material natural, enquanto que, no melhor cenário, foi 282,26 mm maior. A diferença estimada média entre os grupos foi de 262,66 mm. Dessa forma, assim como na variável anterior, pode-se compreender que o aumento da ductilidade também foi conclusivo e comprovado estatisticamente, como aponta o gráfico da figura 13.

Figura 13 - Boxplot deslocamento (mm) para ensaio de tração



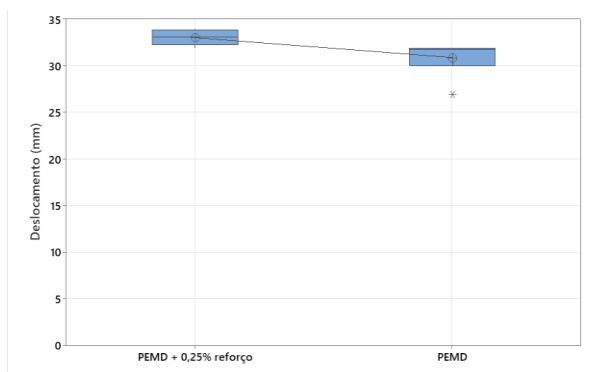
Em suma, a partir do ensaio de tração, pode-se compreender que o nanocompósito, apesar de apresentar rigidez durante a zona elástica, necessitando de esforços elevados até criar uma deformação, devido a seu alto módulo de elasticidade, ainda assim, alonga-se significativamente mais do que o material sem reforço, exibindo alta porcentagem de deformação na ruptura e significativo deslocamento. Portanto, o ensaio caracteriza um nanocompósito rígido na zona elástica, altamente dúctil na fase de escoamento e, sobretudo, resistente à tração, apresentando valores elevados de tensão.

Dessa maneira, o nanocompósito mostra-se interessante quando empregado em geomembranas de alta performance, uma vez que apresenta alta rigidez inicial, sem deformar sob pequenas tensões, e, posteriormente, capacidade de deformar extensamente sem haver falha quando submetido a esforços maiores. Assim, o novo material cumpre os principais papéis de uma geomembrana: conter fluidos enquanto é capaz de acompanhar deformações do solo, devido a sua impermeabilidade, resistência e alta rigidez inicial e elevada ductilidade.

Ensaio mecânico de rasgo

Para os resultados de deslocamento em milímetros, não foram admitidas variâncias iguais para os dois grupos, de acordo com o Teste F de Igualdade de Variâncias. Observa-se que, de acordo com o intervalo de confiança, no pior cenário, a deformação do material reforçado foi 0,058 mm maior que a do material natural, enquanto que, no melhor cenário, foi 4,220 mm maior. A diferença estimada média entre os grupos foi de 2,139 mm.

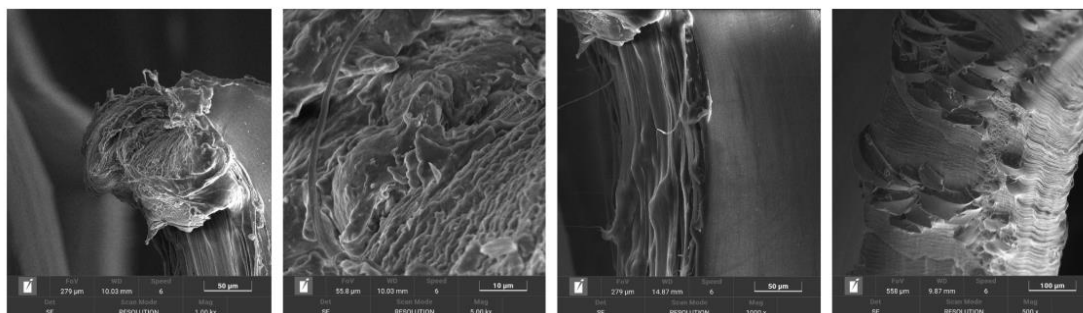
Figura 14 - Boxplot de deslocamento (mm) para ensaio de rasgo



Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A partir da análise das micrografias da região de fratura obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 15), observa-se a presença de partículas com formatos pontiagudos variados, correspondentes ao material de carga. A ocorrência dessas estruturas na zona de alongamento indica uma boa aderência entre o reforço e a matriz. Além disso, nota-se o alongamento na morfologia da amostra, característica associada à ductilidade.

Figura 15 - Imagens da região de fratura obtidas no MEV

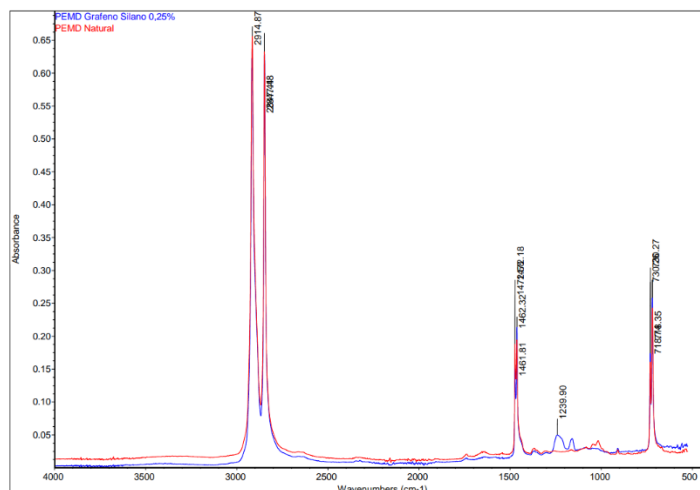


Análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O teste de FTIR foi aplicado à matriz natural de PEMD e ao polímero reforçado. Como indicado pela figura 16, o espectro mostra que ambas as amostras apresentaram padrões de absorção praticamente idênticos: entre 2914 e 2847 cm^{-1} , há estiramentos causados pelas ampliações de ligações entre carbono saturado e hidrogênio, típicos do PEMD. Na região após 1700 cm^{-1} , zona de Fingerprint, observou-se pequenas oscilações, indicando tanto estiramentos causados pela ampliação da vibração de ligação quanto por deformações angulares de ligações, que não são conclusivos para a afirmação de diferenças entre os dois grupos.

A semelhança observada confirma que não houve alteração significativa na estrutura química do polímero após a adição de grafeno silanizado, ou seja, o reforço não reagiu quimicamente com a matriz, mantendo integridade molecular do PEMD. Portanto, há indicativos que o reforço atuou de maneira predominantemente física, promovendo possíveis melhorias em propriedades mecânicas por efeitos interfaciais e de dispersão, e não por reações covalentes entre o compatibilizante e o polímero.

Figura 16 - Gráfico de FTIR overlay para PEMD natural e com reforço



Conclusões

A adição de nanoplaquetas de grafeno silanizado ao PEMD resultou em melhorias expressivas nas propriedades mecânicas do material. Observou-se aumento de até 2,73 MPa no limite de resistência, incremento de 113,2 MPa no módulo elástico e elevação da deformação na ruptura (%) em até 564,5 pontos percentuais, evidenciando simultaneamente maior rigidez inicial e maior ductilidade do compósito. As análises de FTIR indicaram que a estrutura molecular do PEMD permaneceu inalterada, confirmando que o reforço não promoveu reações químicas indesejadas com a matriz. O MEV demonstrou dispersão satisfatória das nanopartículas.

No conjunto, os resultados mostram que o grafeno silanizado contribui de forma eficiente para a melhoria mecânica do PEMD, reforçando seu potencial para aplicações de alto desempenho em geomembranas utilizadas na contenção de efluentes e rejeitos na mineração.

Agradecimentos

O projeto foi apoiado pela FAPESP através do processo nº 2020/09163-3.

Referências Bibliográficas

BARROSO, L. R.; DO VALE, J. I. Propriedades mecânicas e durabilidade de geomembranas poliméricas. *EuroGeo7 Conference Proceedings*, 2022.

ELLIS, E. et al. Graphene–polyethylene nanocomposites: mechanical and morphological behavior. *Polymers*, v. 12, e2094, 2020.

EL ACHABY, M.; QAISS, A. E. K. Processing and mechanical properties of graphene-based polymer nanocomposites. *Composites Part B: Engineering*, v. 45, p. 656–667, 2013.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science*, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896.

SIGMA-ALDRICH. Graphene nanoribbon — oxidatively splitted from CNT. Produto nº 922676; CAS 1034343-98-0. [online]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/922676>. Acesso em: 16 nov. 2025.

LEE, J. H. et al. Fabrication of silane-grafted graphene oxide and its effect on thermal and mechanical properties. *Scientific Reports*, v. 10, p. 1–12, 2020.

SERODRE, T. et al. Surface silanization of graphene oxide under mild conditions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 30, p. 2019–2030, 2019.

CHEN, C. et al. Synthesis and characterization of silane-functionalized graphene oxide. *Coatings*, v. 9, n. 8, p. 1–11, 2019.

ZHI, X. et al. γ -Aminopropyltriethoxysilane functionalized graphene for enhanced polymer interface interactions. *Composites Science and Technology*, v. 118, p. 1–8, 2015.

KOO, J. H. *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*. New York: McGraw-Hill, 2006.

AL-MAQDASI, Zainab; GONG, Guan; EMAMI, Nazanin; JOFFE, Roberts. Mechanical performance of PE reinforced with graphene nanoplatelets (GNPs): effect of composition and processing parameters. *Nanocomposites*, v. 10, n. 1, p. 405–416, 2024. DOI: 10.1080/20550324.2024.2407693.

YU, H.; et al. Relationship between the Microstructure and Performance of Graphene/Polyethylene Composites Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *Nanomaterials*, 2021.

PANG, W.; NI, Z.; CHEN, G.; HUANG, G.; HUANG, H.; ZHAO, Y. Mechanical and Thermal Properties of Graphene Oxide/Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Nanocomposites. *RSC Advances*, v. 5, p. 63063–63072, 2015. DOI: 10.1039/C5RA11826C.

SILVA, B. M. M.; TEGON, C. C.; SOARES, M. M.; et al. Development and Performance of Graphene Oxide Reinforced LDPE Nanocomposite Polymers for 3D Printing. *REM – International Engineering Journal*, 2024. DOI: 10.1590/0370-44672023770059.

BEILSTEIN-NANO, E. VGIN, et al. Size effects of graphene nanoplatelets on the properties of high-density polyethylene nanocomposites: morphological, thermal, electrical, and mechanical characterization. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 11, artigo 14, 2020.

LEE, S. J.; YOON, S. J.; JEON, I.-Y. Graphene/Polymer Nanocomposites: Preparation, Mechanical Properties, and Application. *Polymers*, v. 14, n. 21, 2022. DOI: 10.3390/polym14214733.