

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO EPÓXI REFORÇADO COM NANOPLAQUETAS DE GRAFENO (GNP)

João Viktor de Oliveira Souza ¹; Guilherme Wolf Lebrão ²

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

² Professor do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

Resumo. *Este estudo abordou a incorporação de nanoplaquetas de grafeno (GNP) em matriz polimérica epóxi (Araldite LY 5052), visando melhoria na propriedade de impacto do material. O nanocompósito de grafeno é crucial na pesquisa de materiais avançados, já que oferece propriedades únicas derivadas de sua estrutura. O grafeno, por sua vez, apresenta notável condutividade elétrica e térmica, resistência mecânica excepcional. Essas características tornam o nanocompósito de grafeno altamente promissor em diversas aplicações, desde dispositivos eletrônicos até materiais estruturais avançados. Foi utilizado o método de emulsão aquosa, avaliando a dispersão do GNP na resina epóxi por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e influência térmica por Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC). Os resultados indicaram que o método apresenta boa reprodutibilidade, removendo eficazmente a água da emulsão e resultando em uma dispersão satisfatória. No teste de impacto, a adição de 0,1 % de GNP revelou melhorias nas propriedades mecânicas do material. Entretanto, concentrações acima desse valor não proporcionaram benefícios adicionais e, em alguns casos, prejudicaram o comportamento mecânico da resina. Embora a melhoria com 0,1 % de GNP seja evidente, comparativos com outros estudos sugerem que o óxido de grafeno (GO) é mais eficaz, apesar de sua complexidade em produção e custo.*

Introdução

Materiais compósitos são materiais multifásicos, originado pela combinação criteriosa de dois ou mais materiais, que geralmente estão firmemente unidos na interfase, em que algumas propriedades finais superam as dos materiais que o compõem. Os compósitos são formados por duas fases, nomeadas de matriz e reforço. A matriz é uma fase continua composta do material que envolve e preenche as regiões entre os reforços, proporcionando a sustentação estrutural do compósito. De modo geral, a matriz é um material polimérico, metálico ou cerâmico. O reforço, por sua vez é uma fase descontinua, que é comumente utilizado para conferir à matriz uma melhoria de suas propriedades. Essa fase é composta por fibras, partículas ou outras formas, e sua orientação, dispersão e volume têm impacto direto nas propriedades mecânicas, físicas, químicas e anisotrópicas. Muitos materiais naturais e artificiais podem ser classificados como compósitos, tais como: madeira, ossos, borracha reforçada, polímeros preenchidos, concreto, ligas metálicas, agregados policristalinos, entre outros (Hashin, 1983).

Uma categoria específica e altamente promissora de materiais compósitos é conhecida como nanocompósitos poliméricos. Os nanocompósitos poliméricos são comumente definidos como a combinação de uma matriz polimérica e reforços de dimensões menores de 100 nm. Esses aditivos podem ser unidimensionais (como nanotubos e fibras), bidimensionais (como minerais em camadas) ou tridimensionais (incluindo partículas esféricas). Esse tipo de material tem atraído muito a comunidade acadêmica ao longo das últimas décadas, já que, com uma pequena quantidade de nanoativos, há grandes melhorias gerais nas propriedades mecânicas do material. Esse fato se deve à grande relação área superficial por volume dos nano-aditivos em comparação com os aditivos micro e macroscópicos (Mai *et al.*, 2006).

Dentre os nano-ativos amplamente estudados para a incorporação em nanocompósitos, está o grafeno, um material que tem se mostrado muito relevante em áreas de ciência e tecnologia. Sua descoberta ocorreu em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester, o que lhes rendeu o Prêmio Nobel de Física em 2010. Sua estrutura consiste numa única camada de átomos de carbono organizados em forma hexagonal e hibridizados na forma de sp^2 , conferindo ao grafeno propriedades

únicas, incluindo alta condutividade elétrica e térmica, notável resistência mecânica e grande área superficial específica (Segundo e Vilar, 2016).

As técnicas de incorporação de nanopartículas de grafeno em matrizes poliméricas são inúmeras e bem conhecidas pela literatura, como misturas físicas, de fusão e de solução. Dentre essas técnicas, destaca-se a emulsão aquosa. A emulsão aquosa com finalidade de uso na produção de nanocompósitos envolve a mistura de duas fases imiscíveis: uma fase aquosa (que contém o grafeno) e outra fase polimérica. À medida que a fase polimérica é gradualmente adicionada na mistura sob alta agitação, a afinidade interfacial entre o grafeno e a resina favorece a migração das nanopartículas para o polímero. O uso dessa técnica para a formação de nanocompósitos a base de grafeno oferece diversas vantagens, como versatilidade, a garantia de uma dispersão homogênea de grafeno na matriz e é mais comercialmente viável do que os outros métodos. Contudo, apesar das vantagens dessa abordagem, a incorporação de maiores quantidades da nanopartícula nas matrizes tem sido um desafio para a comunidade científica, já que maiores concentrações de grafeno na matriz tornam propício o efeito de aglomeração e de empilhamento, fenômeno em que as múltiplas cadeias atômicas planares de grafeno se empilham de forma organizada, voltando para a configuração de grafite (Fadil *et al.* 2022).

Uma forma de contornar esses desafios é a oxidação do grafeno, adicionando grupos funcionais em sua superfície, como hidroxilas e epóxidos, formando o óxido de grafeno (GO). O GO, por conta de sua funcionalização, melhora a agregação na resina polimérica e apresenta boa dispersão devido às interações superficiais com a matriz do polímero, mantendo as características mecânicas, elétricas e térmicas do grafeno descritas anteriormente (Ropalekar *et al.* 2023). Sua síntese pode ser realizada a partir do uso de ácidos fortes e agentes oxidantes, como realizado por Sharma *et al.* (2017), que utilizou peróxido de hidrogênio, ácido sulfúrico, ácido clorídrico e permanganato de potássio. O uso de tantos reagentes e procedimentos podem encarecer e dificultar o processo de produção de um nanocompósito, apesar das vantagens que o GO proporciona. Uma alternativa mais acessível seria utilizar nanoplaquetas de grafeno (GNP). O GNP consiste em camadas finas de grafeno (2 a 10 camadas) em formato de placa, com espessura de 0,34 nm até 100 nm (comercialmente é vendido com 10 nm de espessura). Essa forma de grafeno é mais facilmente produzida de forma industrial, como por métodos de esfoliação mecânica, o que a torna mais acessível financeiramente, sendo utilizada inclusive na formulação de lubrificantes (Yee e Ghayesh, 2023).

Uma matriz polimérica que tem sido muito utilizada para a produção de nanocompósitos é a resina epóxi. As resinas epóxi, como exemplares notáveis das resinas termofixas, têm sido extensivamente empregadas no desenvolvimento de compósitos poliméricos devido às suas propriedades excepcionais. Características como excelente resistência química, alta adesão, boas propriedades térmicas, elétricas e adesivas, juntamente com estabilidade dimensional, conferem ao sistema epóxi uma versatilidade que abrange diversas aplicações em compósitos poliméricos. No contexto do setor aeronáutico, testemunha-se um consumo expressivo de compósitos poliméricos reforçados com fibras. Contudo, a propriedade crítica de resistência à fratura, crucial para aeronaves e outros componentes estruturais, muitas vezes é insuficiente devido à extensa reticulação do epóxi. Diante desse cenário, aprimorar as propriedades de impacto da resina epóxi torna-se imperativo para mitigar danos em aeronaves e estruturas similares. O uso estratégico de nanocompósitos, como os que incorporam grafeno, emerge como uma solução promissora (Khalid, *et al.*, 2023).

O objetivo do presente trabalho foi estudar o desenvolvimento de um nanocompósito polimérico de matriz epóxi com reforço de GNP para fins de melhoria na propriedade mecânica de impacto. Buscou-se determinar a viabilidade do GNP como reforço em matriz epóxi por meio de comparações com estudos prévios que utilizaram óxido de grafeno (GO) para o mesmo propósito. Além disso, também avaliar a dispersão de GNP na matriz por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e verificar a influência térmica do grafeno na resina por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Material e Métodos

Matéria-prima

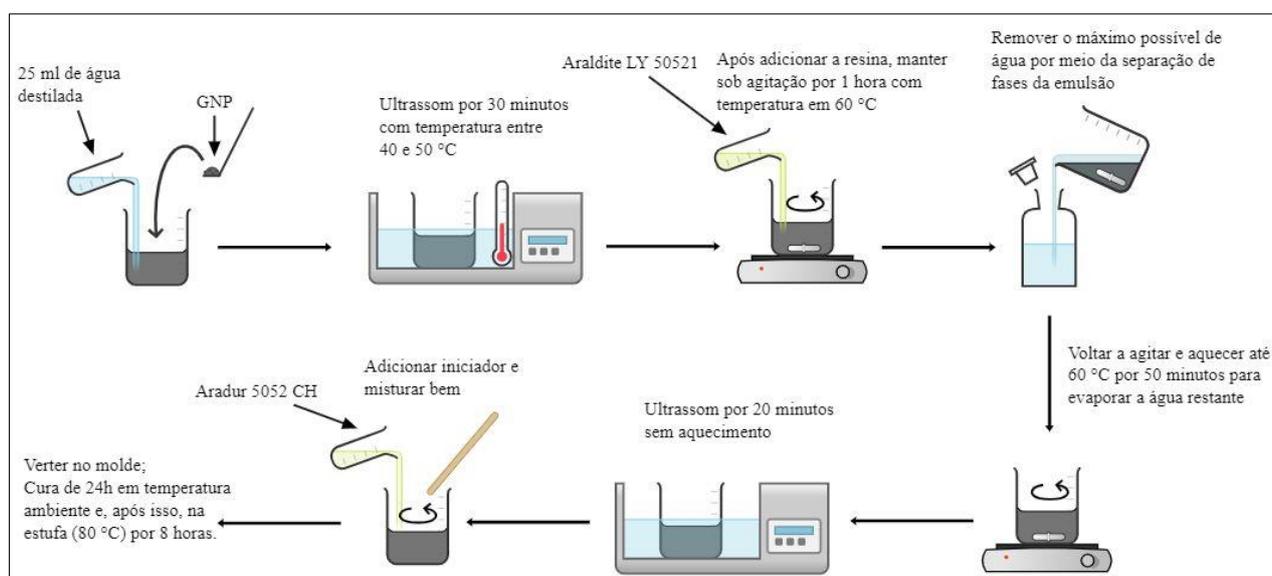
A matéria prima de grafeno utilizada para a produção do nanocompósito foram as nanoplaquetas de grafeno, Graphene Nanoplatelets (GNP), da Noova Materials (São Paulo, São Paulo) de espessura entre 6 a 15 nm, obtidos a partir da esfoliação de grafite. A matriz polimérica utilizada (resina epóxi) foi Araldite LY 5052 e agente de cura Aradur 5052 CH, ambos da HUNTSMAN.

Produção do nanocompósito

Foram produzidas quatro formulações diferentes, 0,0, 0,1, 0,5 e 1,0 % de massa de GNP em relação a massa de resina com agente de cura. A técnica de incorporação do grafeno na resina epóxi efetuada foi baseada nos métodos de emulsão aquosa descritos por Cordeiro *et al.* (2015), que desenvolveram um procedimento de incorporação de GO em resina epóxi.

O método para a preparação da emulsão consistiu no seguinte procedimento: inicialmente, 25 mL de água destilada foram adicionadas as nanopartículas de grafeno em um béquer. A solução aquosa com nanocargas foi ultrassonicada (Lavadora Ultrassônica Q1.8, Eco-Sonics) por 30 minutos com aquecimento entre 40 e 50 °C. Em seguida, sob alta agitação (Agitador Magnético com Aquecimento Q261, Mylabor) e com temperatura mantida em 60 °C, a resina foi gradualmente adicionada à solução, mantendo a agitação e aquecimento por uma hora. A maior parte da água presente na emulsão foi removida inclinando o béquer de forma cuidadosa, evitando assim da resina escorrer junto da água. Quando pequenas quantidades de água permaneciam na emulsão, sem ser mais possível remover por meio da separação de fases, a emulsão foi novamente mantida sob agitação e aquecimento até 60 °C por 50 minutos, garantindo a evaporação da água remanescente. Posteriormente, a resina com as nanocargas foi ultrassonicada por 20 minutos sem aquecimento, e o agente de cura foi adicionado (38 % da massa de resina). O sistema foi novamente submetido ao ultrassom por cinco minutos. Após isso, a mistura foi transferida para moldes de silicone - polissiloxano. O ciclo de cura foi de 24 horas em temperatura ambiente, com acréscimo de 8 horas em estufa a 80 °C, como recomendado pelo fabricante.

Figura 1 – Procedimento para a produção do nanocompósito epóxi com adição de GNP



Para a formulação sem adição de GNP, o agente de cura foi adicionado na resina. A mistura foi ultrassonicada por cinco minutos, adicionada ao molde e posteriormente seguiu o mesmo ciclo de cura citado anteriormente.

Ensaio de impacto

Os testes mecânicos de impacto foram realizados em quintuplicata, segundo a norma D-256, no equipamento Model Impact 104 (Tinius Olsen).

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Um corpo de prova da composição que obteve os melhores resultados no teste de impacto foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para esta análise, o nanocompósito foi mantido em estufa por 24 horas à temperatura de 80 °C, visando retirar vestígios de umidade. Posteriormente, o corpo de prova foi metalizado com liga de ouro-paládio utilizando um equipamento de metalização a vácuo. O MEV pode destacar a uniformidade da distribuição do GNP na matriz polimérica, evidenciando uma dispersão homogênea e minimizando aglomerados.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

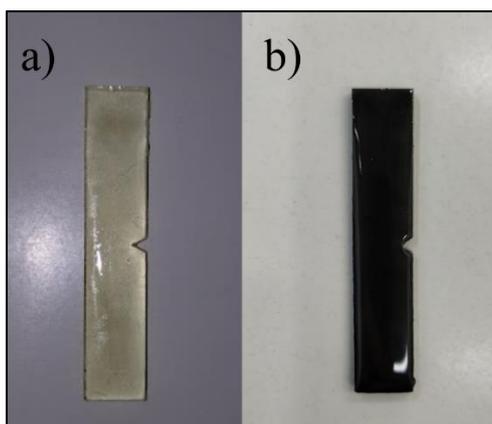
A fim de investigar o comportamento térmico do nanocompósito e compreender o impacto específico do GNP na Temperatura de Transição Vítrea (T_g), foi utilizada a análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) para a composição que obteve os melhores resultados no teste de impacto. O equipamento utilizado foi o DSC Q20 da TA Instruments e somente o corpo de prova da composição de GNP que obteve os melhores resultados para o teste de impacto foi analisado.

Resultados e Discussões

Corpos de prova

A Figura 2 indica os corpos de prova de resina epóxi produzidos com e sem adição de grafeno.

Figura 2 – Corpos de prova de impacto. (a) Sem adição de grafeno; (b) Com adição de grafeno.

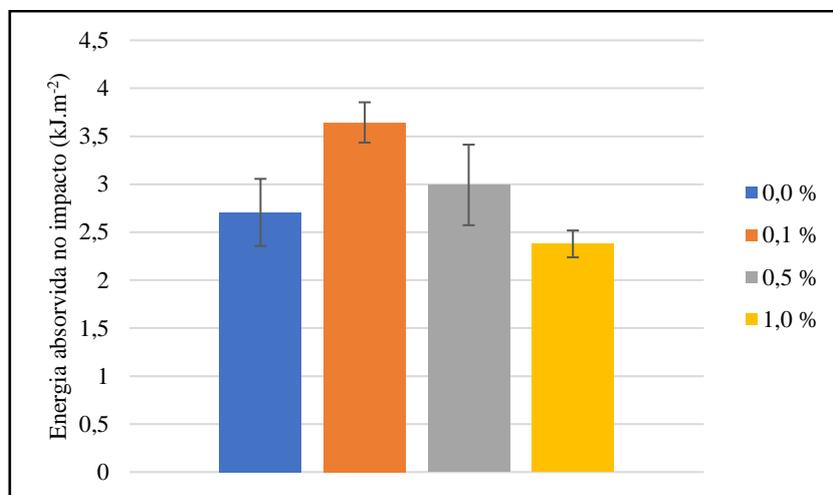


A confecção dos corpos de prova resultou numa aparência limpa, sem a presença de bolhas de ar ou resquícios de água provenientes da emulsão. Isso indica a eficácia do método de emulsão utilizado, dado que o tempo de aplicação de ultrassom para eliminar bolhas não prejudicou o processo de cura, e o tempo de aquecimento com agitação para evaporar a água foi suficiente.

Ensaio de impacto

Os resultados das médias de energia absorvida provenientes dos ensaios de impacto para cada composição estão demonstrados na figura abaixo.

Figura 3 – Gráfico das médias de energia absorvida para da composição



A adição de GNP (0,1 %) na resina epóxi resultou numa melhora de 1,33 vezes no comportamento mecânico do material para o teste de impacto. Contudo, essa melhora não foi mantida para o restante das composições, em que as propriedades de impacto tenderam a uma piora à medida que maiores concentrações de GNP foram adicionadas. Essa observação está de acordo com a literatura, já que há a tendência da formação de aglomerados e efeitos de empilhamento conforme maiores concentrações de grafeno são adicionadas no compósito (Fadil *et al.*, 2022). A tabela abaixo representa os dados representados pela Figura 3 para o teste de Duncan.

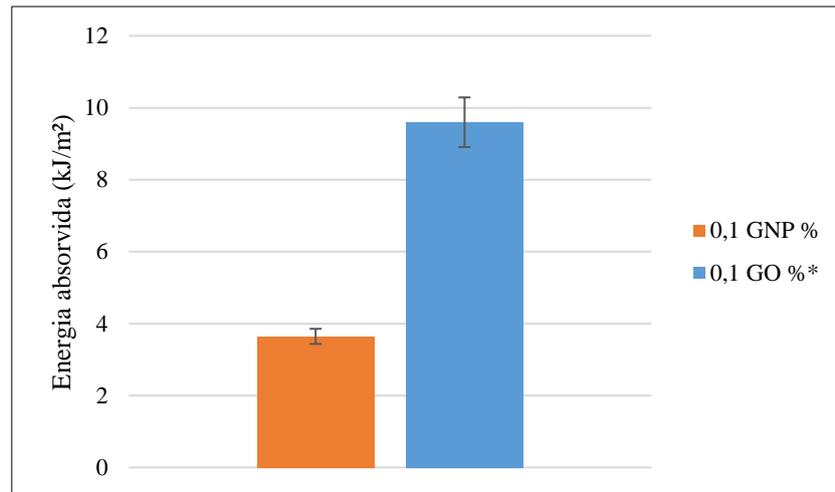
Tabela 1 – Dados da energia absorvida no impacto de cada corpo de prova em função da composição em kJ.m⁻²

Composição (%)	Corpo de prova 1	Corpo de prova 2	Corpo de prova 3	Corpo de prova 4	Corpo de prova 5	VMP
0,0	2,57	2,64	2,16	3,10	3,06	2,7 ± 0,3 ^{bc}
0,1	3,74	3,63	3,80	3,80	3,25	3,6 ± 0,4 ^a
0,5	2,35	3,53	3,05	2,73	3,31	3,0 ± 0,4 ^b
1,0	2,21	2,48	2,26	2,36	2,59	2,4 ± 0,1 ^c

Médias com letras iguais não diferem significativamente entre si pelo Teste de *Duncan*, 5 % de significância.

O teste de Duncan foi utilizado para investigar possíveis diferenças significativas entre as médias das diferentes composições no teste de impacto. Os resultados obtidos indicam que a inclusão de grafeno promove uma melhoria na propriedade de impacto do material para a composição com 0,1 %. No entanto, não há divergências significativas entre as composições de 0,5% e 1,0% quando comparadas à resina epóxi sem o aditivo de GNP. Esse resultado esclarece que o método utilizado para a produção de nanocompósito não é suficientemente eficaz para concentrações acima de 0,1 % de grafeno do tipo GNP. Apesar da melhora descrita, Cordeiro *et al.* (2015), que produziu nanocompósito de resina epóxi com aditivo de GO, obteve resultados muito superiores. A comparação está representada pela figura abaixo.

Figura 4 – Gráfico da comparação entre o nanocompósito com aditivo de GNP e de GO



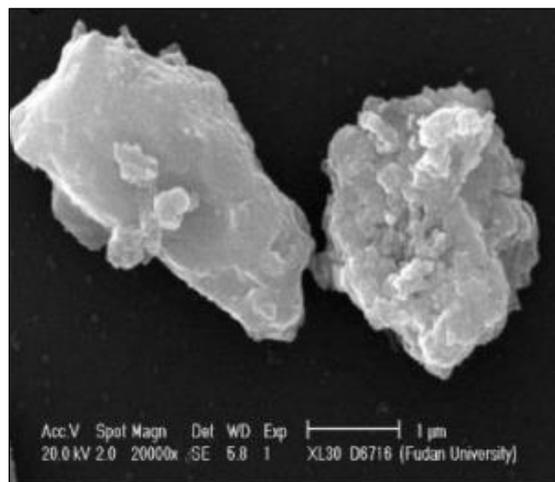
*Resultado do teste de impacto para formulação de GO por Cordeiro *et al.* 2015

A partir dessa comparação, torna-se perceptível que os grupos funcionais presentes no óxido de grafeno desencadeiam uma significativa melhoria nas propriedades finais do compósito quando contrastados com as nanoplaquetas de grafeno. Essa análise coloca em dúvida o uso de GNP para propósitos de melhorias mecânicas de impacto. Uma forma possível de se obter melhores resultados seria funcionalizar o GNP com um agente silano, como o (3-Aminopropil)triétoxissilano (APTES). A utilização de APTES visa estabelecer uma interface mais eficaz entre o GNP e a matriz polimérica, otimizando a aderência e a dispersão do grafeno na resina epóxi. Essa modificação de superfície do GNP proporciona uma maior afinidade interfacial entre o grafeno e a matriz, reduzindo potenciais aglomerados e melhorando a homogeneidade da dispersão (La *et al.*, 2024).

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

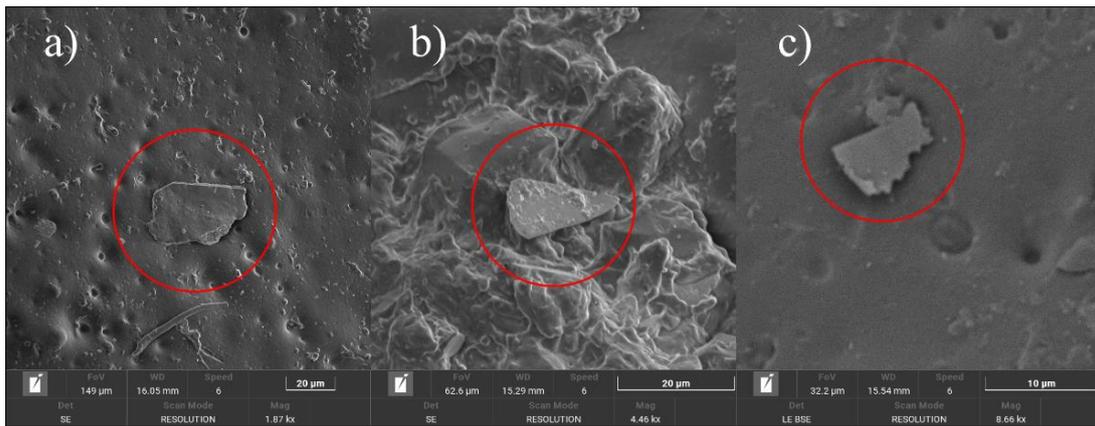
O grafeno deve apresentar características distintivas que refletem sua estrutura única quando visto a partir do MEV, revelando a superfície plana do grafeno e seus contornos definidos, como visto na figura abaixo.

Figura 5 – Óxido de grafeno expandido visto a partir do MEV por Shen *et al.* (2009)



A composição escolhida para a análise foi a de 0,1 % de adição de GNP, pois obteve os melhores resultados no teste de impacto. A busca por verificar a dispersão do GNP no MEV se focou principalmente na região exposta da fratura resultante do teste de impacto no corpo de prova. As imagens de GNP encontradas no compósito foram registradas e estão representadas abaixo.

Figura 5 – Imagens capturadas pelo MEV de GNP no corpo de prova impactado de 0,1 % (a-c)

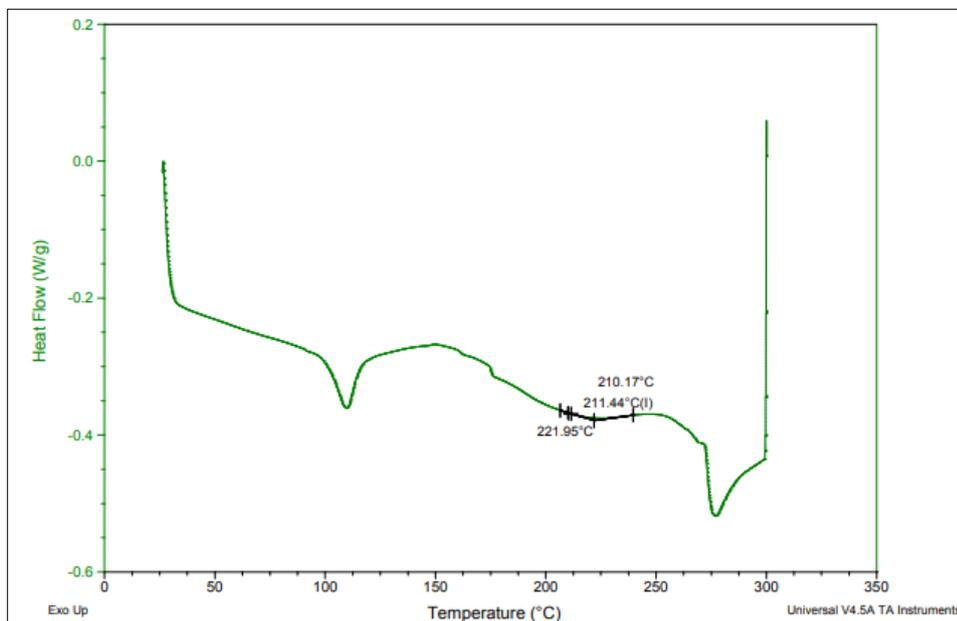


A busca por partículas de GNP revelou-se um desafio, dada a sua aparente dispersão no corpo de prova e pela baixa concentração utilizada na formulação. Apesar dessa dificuldade, as observações sugerem que as placas de grafeno, quando identificadas, exibem uma notável dispersão na matriz polimérica.

Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A análise de calorimetria (DSC) realizada do nanocompósito está representada pelo gráfico abaixo, sendo a composição de 0,1 % escolhida para a análise perante os bons resultados obtidos no teste de impacto.

Figura 6 – Gráfico da análise de DSC do nanocompósito para a formulação de 0,1 %



Os resultados revelaram que a Temperatura de Transição Vítreia (T_g) do nanocompósito, com uma concentração de grafeno de 0,1 %, está na faixa de 98 a 119 °C, com pico em 110 °C. É relevante observar que essa medida se mantém dentro da faixa relatada pelo fabricante para o ciclo de cura utilizado (114 a 122 °C). Esse resultado sugere que a adição de 0,1 % de grafeno ao compósito não provocou alterações significativas na T_g do material. Em um estudo realizado por Wang *et al.* (2015), que estudou a produção de nanocompósito epóxi-GNP, relatou que, mesmo em concentrações elevadas de grafeno (até 5 % em massa), não resultou em mudanças significativas na T_g do material.

Essa observação sugere que, para o sistema epóxi-GNP, a adição de nanoplaquetas de grafeno não afeta essa propriedade do material de forma significativa.

Conclusões

Os resultados deste estudo demonstram que o método empregado para a incorporação de nanoplaquetas de grafeno em matriz polimérica epóxi apresenta uma notável reprodução, evidenciada pela boa remoção da água da emulsão e pela obtenção de uma dispersão eficaz, conforme confirmado pela análise por MEV. A adição de 0,1 % de GNP revelou-se eficaz, resultando em melhorias significativas nas propriedades mecânicas de impacto do material.

Entretanto, observou-se que concentrações acima de 0,1 % não proporcionaram melhorias adicionais no teste de impacto e, em alguns casos, até mesmo comprometeram o comportamento mecânico da resina. Esse achado sugere que existe uma concentração ideal de GNP para otimizar as propriedades mecânicas, e concentrações excessivas podem não ser benéficas.

Vale ressaltar que, embora a melhoria com 0,1 % de GNP seja notável, comparativos com outros estudos indicam que o GO apresenta eficácia superior. Embora a produção ou aquisição de GO possam ser mais dispendiosas e complexas, sua utilização pode resultar em ganhos substanciais no comportamento de impacto do material quando comparada com o uso de GNP.

Diante disso, sugere-se que trabalhos futuros explorem a combinação do GO com o método desenvolvido e aprimorado neste estudo, investigando também estratégias adicionais para melhorar a dispersão e a aderência do material na matriz, como o uso de agentes silanos. Essa abordagem poderia potencializar ainda mais as propriedades do nanocompósito, visando a sua aplicação em contextos que demandam um alto desempenho mecânico.

Referências Bibliográficas

- Cooper, D. R.; D'Anjou, B.; Ghattamaneni, N.; Harack, B.; Hilke, M.; Horth, A.; Yu, V. (2012). Experimental review of graphene. *ISRN Condensed Matter Physics*, 2012, 1–56.
- Cordeiro, H. A. B.; Bocardo, M. G.; & Penteado, N. C. (2015). *Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos epóxióxido de grafeno produzido por emulsão aquosa*. Instituto Mauá de Tecnologia.
- Fadil, Y.; Thickett, S. C.; Agarwal, V.; & Zetterlund, P. B. (2022). Synthesis of graphene-based polymeric nanocomposites using emulsion techniques. *Progress in Polymer Science*, 125(101476), 101476.
- Hashin, Z. (1983). Analysis of composite materials—A survey. *Journal of Applied Mechanics*, 50(3), 481–505.
- Khalid, M. Y.; Kamal, A.; Otabil, A.; Mamoun, O.; & Liao, K. (2023). Graphene/epoxy nanocomposites for improved fracture toughness: A focused review on toughening mechanism. *Chemical Engineering Journal Advances*, 16(100537), 100537.
- La, L. B. T.; Nguyen, H.; Tran, L. C.; Su, X.; Meng, Q.; Kuan, H.-C.; & Ma, J. (2024). Exfoliation and dispersion of graphene nanoplatelets for epoxy nanocomposites. *Advanced Nanocomposites*, 1(1), 39–51.
- Mai, Y.-W.; Yu, Z.-Z. (2006). *Polymer nanocomposites*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W.; & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1), 5–25.
- Ropalekar, A. A.; Ghadge, R. R.; & Anekar, N. (2023). A review on functionalization methods of graphene oxide for enhancement in mechanical properties of epoxy composites. *Materials Today: Proceedings*.
- Segundo, J. E. D.; Vilar, E. O. (2016). Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, Vol. 11, No 2, 2016.

- Sharma, N.; Sharma, V.; Jain, Y.; Kumari, M.; Gupta, R.; Sharma, S. K.; & Sachdev, K. (2017). Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. *Macromolecular Symposia*, 376(1), 1700006.
- Shen, J.; Hu, Y.; Li, C.; Qin, C.; Shi, M.; & Ye, M. (2009). Layer-by-layer self-assembly of graphene nanoplatelets. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 25(11), 6122–6128.
- Wang, F.; Drzal, L. T.; Qin, Y.; & Huang, Z. (2015). Mechanical properties and thermal conductivity of graphene nanoplatelet/epoxy composites. *Journal of Materials Science*, 50(3), 1082–1093. doi:10.1007/s10853-014-8665-6
- Yee, K.; & Ghayesh, M. H. (2023). A review on the mechanics of graphene nanoplatelets reinforced structures. *International Journal of Engineering Science*, 186(103831), 103831.