

Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Reforçados com Grafeno: Estudo das Propriedades e Processos de Mistura

Giovanni M. Donda, Fernando S. Ortega, Gabriel D. Xavier, João V. F. Lima, Fernando V. Ricardo & Ivone R. Oliveira

O uso de nanopartículas cerâmicas (NPC) como reforços em matrizes poliméricas tem se tornado bastante promissor para produção de nanocompósitos com propriedades físico-químicas aprimoradas. Nesse cenário, destaca-se o uso de grafeno como reforço em resinas epoxídicas dada a sua fragilidade. Neste estudo foram avaliadas misturas por diferentes métodos sendo eles manual, mecânico e com ultrassom, além de produzir e caracterizar nanocompósitos com diferentes teores de grafeno. Micrografias MEV-FEG mostraram que a dispersão por ultrassom é uma abordagem eficaz uma vez que o grafeno se mostrou mais bem disperso e intercalado. Resultados de DRX também mostraram a presença de grafeno no compósito devido a uma intercalação das cadeias poliméricas da resina com as nanolâminas de grafeno. Além disso, não foi observada alteração na estrutura química da resina epoxídica evidenciando a não formação de ligações covalentes entre matriz e nanoreforço. A adição dos nanoreforços promoveu redução na estabilidade térmica da resina promovendo um leve aumento na densidade dos nanocompósitos.

Palavras-chave: *grafeno; nanocompósitos; resina epoxídica.*

The use of ceramic nanoparticles (NPC) as reinforcements in polymeric matrices has become highly promising for producing nanocomposites with improved physicochemical properties. In this context, the use of graphene as reinforcement in epoxy resins stands out due to its brittleness. In this study, different mixing methods were evaluated, including manual, mechanical, and ultrasound-assisted mixing, in addition to producing and characterizing nanocomposites with varying graphene contents. FE-SEM micrographs demonstrated that ultrasonic dispersion is an effective approach, as graphene exhibited better dispersion and intercalation. XRD results also indicated the presence of graphene in the composite due to the intercalation of the polymer chains with graphene nanolayers. Furthermore, no alteration in the epoxy resin's chemical structure was observed, highlighting the absence of covalent bonds formed between the matrix and the nanoreinforcement. The addition of nanoreinforcements led to a reduction in the thermal stability of the resin, resulting in a slight increase in the density of the nanocomposites.

Keywords: *graphene; nanocomposites; epoxy resin.*

Introdução

Estudos relacionados ao uso de nanomateriais cerâmicos na produção de compósitos poliméricos vem se intensificando cada vez mais na área científica e tecnológica, uma vez que, a adição de nanopartículas cerâmicas (NPC) ao polímero permite produzir nanocompósitos de propriedades físico-químicas ainda mais elevadas e com características desejadas, aumentando significativamente o seu uso na área industrial.^{1,2}

Nesse cenário, o uso de resinas epoxídicas destaca-se como uma importante matriz polimérica devido suas altas resistências químicas e mecânicas, como tração, compressão e facilidade em serem utilizadas na presença de outros solventes, além da sua elevada aplicabilidade à temperatura ambiente e baixa retração pós-cura.³ Por outro lado, a presença de estruturas altamente reticuladas, geralmente formadas após o processo de cura, faz com que as resinas epoxídicas sejam bastante frágeis, podendo apresentar trincas, fato este que justifica a utilização de aditivos de NPC como reforços a fim de minimizar a sua fragilidade.⁴

O grafeno como NPC a ser utilizado como reforço na matriz polimérica tem sido considerado por muitos pesquisadores como uma das formas alotrópicas de carbono mais importantes para esse tipo de aplicação,⁵ ganhando destaque na área de nanocompósitos devido às suas importantes propriedades, como elevada condutividade elétrica e térmica, leveza, impermeabilidade, grande capacidade em resistir a desgastes da natureza, entre outros.⁶ No entanto, essas características tendem a sofrer alterações ao serem utilizados em conjunto com outros materiais,² havendo a necessidade de um estudo acerca das novas propriedades dos nanocompósitos quando comparado ao grafeno puro e à matriz polimérica.

Na engenharia e ciência dos materiais, o grafeno se destaca como forte candidato às mais variadas áreas, devido suas propriedades únicas e desejáveis. Estas, por sua vez, fazem do grafeno um material de extensa aplicabilidade, em especial na área de nanotecnologia,⁷ apresentando uma condutividade elétrica bastante similar ao cobre, além de

ser um dos mais excelentes condutores de calor quando comparado aos demais materiais já conhecidos.

Resinas epoxídicas são polímeros termorrígidos (termofixos ou ainda termoendurecíveis), sendo as mais utilizadas e estudadas as resinas que possuem como base o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). A capacidade da resina em apresentar um rápido processo de cura, onde ocorre retração devido à formação de ligações cruzadas,⁸ apesar de estar diretamente relacionada com a estrutura química da resina e também com o uso de agentes de cura, assim como as condições de temperatura e pressão durante todo o processo, confere a resina excelentes propriedades, como alta resistência à tração e compressão, grande resistência à presença de solventes químicos, baixa capacidade de retração após a cura, e principalmente o baixo custo de produção e de processamento, permitindo o seu uso nas mais diversas áreas de aplicação, em especial na indústria automotiva, eletrônica, naval e aeroespacial.⁹

Entretanto, apesar da resina apresentar boa adesão quando utilizada com outros materiais, ótima resistência química, e importantes propriedades mecânicas e de isolamento elétrico, elas também apresentam baixa ductilidade e alta capacidade à propagação de trincas em suas estruturas, uma vez que, ocorre a formação de polímeros altamente reticulados durante o processo de cura.⁹ Devido à alta fragilidade das resinas, faz-se necessário o uso de reforços estruturais como forma de minimizar esses problemas, sendo o grafeno um reforço bastante utilizado para esta finalidade.⁴

Compósitos são materiais formados pela união de um ou mais materiais de reforços (fase dispersante), geralmente em menor quantidade, e um uma matriz (fase contínua), de maior quantidade, com propriedades e características diferentes. Geralmente, a matriz é formada por um material de ductilidade e tenacidade maiores, com menor resistência mecânica, enquanto o reforço é composto por materiais rígidos e resistentes, com baixa tenacidade e ductilidade.¹⁰ Nanocompósitos poliméricos, por sua vez, são formados por um reforço de escala nanométrica, com tamanhos inferiores a 100 nm, e uma matriz polimérica, tendo chamado bastante atenção nos últimos anos devido

a melhora significativa nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais de origem quando utilizados isoladamente.⁹ A estrutura final dos nanocompósitos pode ser diferenciada conforme a dispersão do nanoreforço na matriz polimérica, sendo denominadas de microcompósitos (presença de aglomerados), nanocompósitos intercalados (dispersão incompleta), ou nanocompósitos esfoliados (dispersão uniforme).

De modo geral, pode-se dizer que a propriedade final do nanocompósito polimérico também depende de fatores relacionados com o tamanho, formato, orientação e concentração do reforço na matriz,¹¹ além da capacidade de adesão interfacial entre eles. Uma vez que nanomateriais apresentam área específica mais elevada, a adesão interfacial entre matriz e nanoreforços apresentam vantagens quando comparado a outros tipos de reforços.¹² Por outro lado, o uso de nanopartículas como reforço aumenta, consideravelmente, a formação de aglomerados e, conseqüentemente, a presença de concentrações de tensões, que por sua vez tendem a aumentar a fragilidade do material. Desta forma, a dispersão por esfoliação ou intercalação se torna mais eficaz, aumentando consideravelmente a área superficial e, conseqüentemente, permitindo uma melhor interação matriz/nanoreforço.⁹

Neste trabalho, grafeno (0,5 %-p) foi adicionado à matriz polimérica seguido de três procedimentos de mistura (manual, mecânica e com ultrassom). Após selecionado o processo de mistura, diferentes concentrações de grafeno (0,25, 0,50 e 1,0%-p) foram adicionadas à matriz polimérica e os nanocompósitos resultantes foram caracterizados quanto à estrutura, ligações químicas, comportamento de degradação e densidade real.

Materiais e Métodos

Os nanocompósitos foram preparados com a utilização de resina epoxídica Araldite GY 260 à base de bisfenol- A (DGEBA) e curada com endurecedor Aradur 2963 à base de amina cicloalifática, ambos fabricados pela *Huntsman*, seguindo a proporção de 100 g da resina para 45 g do endurecedor, conforme proposto pelo fabricante. A Tabela 1 apresenta algumas características da resina epoxídica

Araldite GY 260. O grafeno usado foi obtido por meio de uma rota alternativa pela Graphen, e disponibilizado pela empresa PENSA Engenharia e Compósitos, assim como os demais materiais para a produção dos nanocompósitos.

Inicialmente, partículas de grafeno em pó (0,5 %-p) foram adicionadas à matriz polimérica seguido de três procedimentos de mistura: (a) manual com o auxílio de um bastão de vidro até completa homogeneização, (b) mecânica com hélice de 4 pás de fluxo axial em um agitador mecânico da marca Marconi, modelo MA 1039, com velocidade de 250 rpm por 30 min e (c) com ultrassom em banho de gelo da marca Sonics Vibra-cell, modelo VCX 500, durante 30 min a uma amplitude de 40%.

Após a incorporação do nanoreforço na matriz polimérica, a mistura foi submetida a vácuo a -0,5 bar por 20 min para desgaseificação à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se o endurecedor ao sistema e, com o auxílio de um bastão de vidro, foi realizada agitação manual por alguns minutos para garantir uma completa incorporação. A mistura então foi vertida em moldes de silicone (*casting*) de dimensões desejadas para os corpos de prova, e curadas à temperatura ambiente por cerca de sete dias, conforme sugerido pelo fabricante. As amostras dos nanocompósitos foram avaliadas por MEV-FEG em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo, da marca Tescan, modelo Mira 3.

Tabela 1. Características da resina epoxídica Araldite GY 260.

Sistema Epoxídico	Temperatura de decomposição (°C)	Densidade (g/cm ³)
Araldite GY 260	> 200	1,17 – 1,2

Após selecionado o processo de mistura, diferentes concentrações de grafeno (0,25, 0,50 e 1,0 %-p) foram adicionadas à matriz polimérica e os nanocompósitos resultantes foram caracterizados quanto à estrutura (DRX), ligações químicas (FTIR), comportamento de degradação (TG) e densidade real. As análises de Difractometria de Raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro de

raios X, da marca Shimadzu, modelo XRD 6100, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$.

Para as análises por FTIR foi utilizado um espectrofotômetro no infravermelho, da marca Perkin-Elmer, modelo FT-IR/NIR Spectrometer Frontier, com um total de 20 varreduras na região espectral de 4000 a 600 cm^{-1} , utilizando o acessório reflexão total atenuada (UATR) a 80N com cristal de ZnSe. As análises térmicas das amostras foram realizadas por meio da técnica de termogravimetria (TG) em um analisador térmico simultâneo, da marca NETZSCH, modelo STA 449F3 Jupiter, sob atmosfera inerte de Nitrogênio (N_2) e Ar Sintético. Por fim, ensaios de densidade real foram realizadas em um picnômetro de gás Hélio Ultrapyc 1200e, da marca Quantachrome Instruments.

Resultados e Discussão

As micrografias obtidas por MEV-FEG para os nanocompósitos com a presença de 0,5 %-p de grafeno estão apresentadas na Figura 1. Diferentes métodos de mistura foram avaliados a fim de se comparar a qualidade da dispersão das partículas na matriz. De modo geral, a mistura manual e mecânica se mostraram menos eficazes, uma vez que promoveram uma maior formação de aglomerados.¹ Por outro lado, a mistura por ultrassom promoveu uma melhor adesão das partículas de grafeno à matriz polimérica e, conseqüentemente, permitiu a quebra dos aglomerados e uma melhor homogeneidade do material devido ao enfraquecimento das forças de atração entre as partículas.³

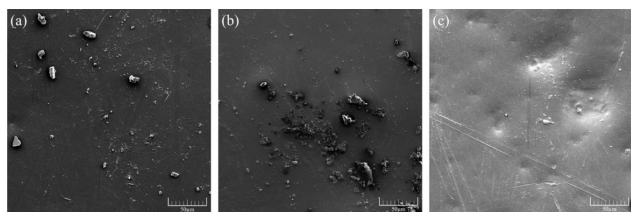


Figura 1. Micrografias MEV-FEG para os nanocompósitos contendo 0,50 %-p de grafeno para os diferentes procedimentos de mistura (a) manual, (b) mecânica e (c) por ultrassom.

As análises por difratometria de raios X estão apresentadas na Figura 2. Na Figura 2a é possível

observar a presença de um pico de alta intensidade em $26,5^\circ$, associado ao plano cristalino (002), indicativo de um espaçamento interplanar 0,34 nm, característico do grafeno. Picos semelhantes de baixa intensidade também foram observados na Figura 2b para as amostras contendo nanoreforços, evidenciando a presença de grafeno no nanocompósito devido a uma intercalação das cadeias poliméricas da resina com as nanolâminas de grafeno¹³ e, desta forma, indicando uma dispersão intercalada do nanoreforço na matriz polimérica.² Observa-se, também, uma maior intensidade do pico com o aumento do teor de grafeno, indicando uma maior presença do nanoreforço à matriz polimérica. As nanopartículas de grafeno exibem uma morfologia que pode ser considerada como parcialmente esfoliada. Essa classificação decorre do fato de que, embora as lâminas do grafite tenham sido completamente delaminadas, resultando em nanolâminas individuais, as lâminas de grafeno que as compõem permanecem interconectadas.^{13,14}

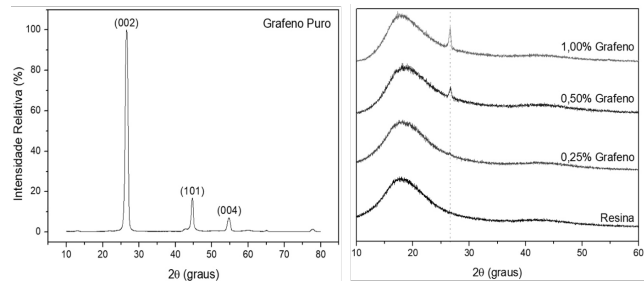


Figura 2. Difratogramas de raios X para (a) grafeno puro e (b) resina epoxídica e nanocompósitos contendo diferentes teores de grafeno.

Os espectros de FTIR são apresentados na Figura 3, com maior evidência para as bandas características da resina epoxídica curada. A presença de anéis epóxidos é atribuída à região de absorção próxima à banda de 915 cm^{-1} . Essa banda pode ser utilizada como um indicador do grau de cura da resina, pois quanto maior a quantidade de anéis que reagirem, menor será a intensidade da banda. Portanto, uma maior intensidade da banda está associada a um menor grau de cura da resina, enquanto uma menor intensidade indica maior grau de cura.⁹ A análise da Figura 3 permite observar

uma intensidade dessa banda praticamente inexistente, demonstrando um elevado grau de cura das amostras.

Atribui-se a outras bandas importantes na interpretação de espectros de resina epoxídica os valores de 1242 cm^{-1} e 864 cm^{-1} . A banda em 1242 cm^{-1} é relacionada à deformação axial simétrica em fase das ligações C-C e C-O dos anéis epóxidos, onde essas ligações se estiram e contraem em sincronia. Já a banda em 864 cm^{-1} é atribuída à deformação axial assimétrica do anel epóxido, onde as ligações C-C permanecem inalteradas enquanto uma das ligações C-O estira e a outra contrai.

Por meio da sobreposição dos espectros, pôde-se observar uma mudança pouco significativa nas bandas, independente do teor de grafeno adicionado, provocando apenas pequenos descolamentos de picos conhecidos.² De modo geral, a adição de grafeno à matriz polimérica não alterou a estrutura química da resina epoxídica utilizada no sistema avaliado, conforme observado na literatura, evidenciando a não formação de ligações covalentes entre matriz e nanoreforço.⁹

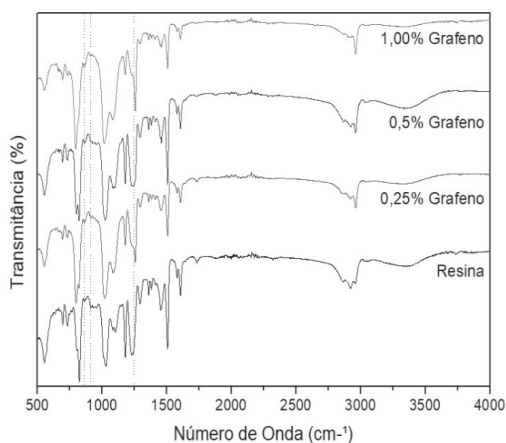


Figura 3. Espectros FTIR da resina epoxídica e nanocompósitos contendo diferentes teores de grafeno.

As curvas termogravimétricas (TG) estão apresentadas na Figura 4. A Figura 4a apresenta o

TG do grafeno puro, enquanto da resina epoxídica e dos nanocompósitos estão apresentados na Figura 4b. Verifica-se uma pequena perda de massa entre 90°C e 300°C , sugerindo a existência residual de umidade ou solvente nos sistemas estudados, sendo a perda de massa acima dessa temperatura relacionada à decomposição térmica da própria resina epoxídica.⁹ Foi constatado também uma pequena redução na estabilidade térmica dos sistemas que receberam a adição dos nanoreforços em comparação com a resina pura, conforme observado na literatura. Esse fato pode ser atribuído a um pequeno aumento no volume livre devido à incorporação do nanoreforço na matriz polimérica. Além disso, os reforços também podem atuar como uma barreira à difusão dos componentes voláteis, o que contribui para essa redução.¹⁵

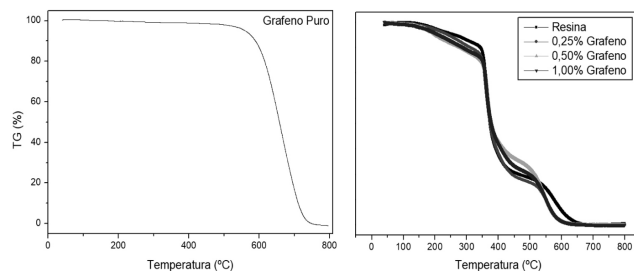


Figura 4. Análises termogravimétricas para (a) grafeno puro e (b) resina epoxídica e nanocompósitos contendo diferentes teores de grafeno.

Os resultados de densidade real obtidos por picnometria de gás hélio são apresentados na Tabela 2, com os seus valores médios e respectivos desvios padrão. Observa-se um leve aumento na densidade com a adição de grafeno.

Tabela 2. Densidade Real da resina epoxídica e nanocompósitos contendo diferentes teores de grafeno.

Amostras	Densidade Real (g/cm^3)
Resina Epoxídica	$1,1490 \pm 0,0003$
0,25% Grafeno	$1,1512 \pm 0,0011$

0,50% Grafeno	1,1514 ± 0,0026
1,00% Grafeno	1,1548 ± 0,0009

Conclusão

Com base nos resultados obtidos é possível observar que a mistura por ultrassom é a mais promissora quando comparada a outros métodos usados neste trabalho, resultando em uma maior qualidade de dispersão e homogeneidade do material, devido à melhor adesão das cargas de grafeno à matriz polimérica, levando à quebra dos aglomerados e enfraquecimento das forças de atração entre as partículas.

Ao avaliar a estrutura dos nanocompósitos por difratometria de raios X, verifica-se a presença de picos característicos do grafeno, indicando uma dispersão intercalada das nanolâminas de grafeno na matriz polimérica. A intensidade desses picos é elevada com o aumento da concentração de grafeno, evidenciando uma maior presença do nanoreforço na matriz. Além disso, os espectros de FTIR mostraram que amostras dos nanocompósitos apresentam um elevado grau de cura da resina e que a adição de grafeno não afeta significativamente a estrutura química da resina epoxídica, como indicado pela ausência de ligações covalentes entre a matriz e o nanoreforço. Com base nas análises termogravimétricas, observa-se uma redução na estabilidade térmica dos sistemas com adição de grafeno em comparação com a resina pura. Isso pode ser explicado pelo aumento do volume livre devido à incorporação do nanoreforço na matriz polimérica, além da possível atuação do grafeno como uma barreira à difusão dos componentes voláteis. A densidade dos nanocompósitos aumenta ligeiramente com a adição de grafeno, conforme observado nos resultados da picnometria de gás hélio.

De modo geral, os resultados indicam que a incorporação de diferentes teores de grafeno não afeta negativamente a estrutura química da resina epoxídica, mas tem impacto, mesmo que pouco significativo, nas

propriedades térmicas e na densidade dos nanocompósitos. Essas observações contribuem para o entendimento dos nanocompósitos e podem orientar o desenvolvimento de materiais compósitos avançados para aplicações em diversas áreas da indústria e tecnologia.

Referências

1. KUNRATH, K., KLEINSCHMIDT, A.C., AMICO, S.C., Estudo preliminar de nanocompósitos de matriz epoxídica reforçada com nanoplaquetas de grafeno, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, pp. 2–5, **2013**. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-70762013000200002>
2. SILVA, M. do N., Grafeno como Nanoaditivo em Compósitos para Proteção Anticorrosiva, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos), PUC-RJ, Rio de Janeiro - RJ, pp. 1–127, **2018**.
3. BECKER, C.M., Ramos, J.T., Oliveira, A.G. *et al.*, Nanocompósitos De Matriz Epóxi Produzidos A Partir De Nanotubos De Carbono Funcionalizados, 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol), PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre - RS, Brasil, p. 4, **2013**.
4. RAFIEE, M.A., RAFIEE, J., Wang, Z., *et al.*, Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACS nano*, v. 3, n. 12, pp. 3884–3890, **2009**. DOI: <https://doi.org/10.1021/nn9010472>
5. FONSECA CAMARGOS, J.S., SEMMER, A.D.O., Da Silva, S.N., Características E Aplicações Do Grafeno E Do Óxido De Grafeno E As Principais Rotas Para Síntese, *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, pp. 1118–1130, **2017**. DOI: <https://doi.org/10.18540/jcecv3iss8pp1118-1130>
6. ARAÚJO, I. dos S., Desenvolvimento e Caracterização de Revestimentos Nanocompósitos de Ni-Grafeno com Propriedades Anticorrosivas, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, v. 3, p. 89, **2019**.
7. OLIVEIRA, A.P.; KITAMURA, H.Y., Aguiar, V.S., Estudo e avaliação de métodos de síntese e caracterização de Grafeno, XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, p. 6, **2015**. DOI: [10.5151/chemeng-cobeqic2015-350-33957-260815](https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeqic2015-350-33957-260815)
8. SANTOS, A.G. dos; Apati, G.P., SILVEIRA, M.L.L., *et al.*, Estudo e caracterização de compósitos de resina epóxi em gel coat com diferentes teores de cargas inorgânicas, *Revista Materia*, v. 22, **2017**. DOI: [10.1590/s1517-707620170005.0268](https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0268)
9. SILVA, D.D. da; SANTOS, W.F., Pezzin, S.H., Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite

natural, *Revista Materia*, v. 18, n. 2, pp. 1260–1272, **2013**. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-70762013000200002>

10. CAGNOTO, C.C.L.; GERBI, J.P.M., Torricillas, V.S., *et al.*, Nanocompósitos Poliméricos - Definição Histórico, Seminário de Disciplina ‘Materiais Avançados’, Graduação em Engenharia de Materiais e Manufatura, Universidade de São Paulo (USP), pp. 1–9, **2019**.
11. FIEDLER, B., GOJNY, F.H., Wichmann, M.H.G., *et al.*, Fundamental aspects of nano-reinforced composites, *Composites Science and Technology*, v. 66, n. 16, pp. 3115–3125, **2006**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.01.014>
12. KUMAR, S.K., KRISHNAMOORTI, R., Nanocomposites: Structure, phase behavior, and properties, *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, v. 1, pp. 37–58, **2010**. DOI: 10.1146/annurev-chembioeng-073009-100856
13. CARVALHO, M.G., ÁVILA, A.F., VAN PETTEN, A.M.V.N., Estudo da influência da adição de nanofolhas de grafeno nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos, *Rev. Iberoam. Polim*, v. 12, n. 1, pp. 13–22, **2011**.
14. YASMIN, A., DANIEL, I.M., Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites, *Polymer*, v. 45, n. 24, pp. 8211–8219, **2004**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.054>
15. NGUYEN, D.A., LEE, Y.R., RAGHU, A. V., *et al.*, Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet, *Polymer International*, v. 58, n. 4, pp. 412–417, **2009**. DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.2549>

**Giovanni M. Donda¹,
Fernando S. Ortega¹, Gabriel
D. Xavier², João V. F. Lima²,
Fernando V. Ricardo² & Ivone
R. Oliveira^{1*}**

¹Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911 - Urbanova, São José dos Campos - SP, 12244-390

²PENSA Engenharia e Compósitos, Parque Tecnológico UNIVAP - Av. Shishima Hifumi, 2911 - Urbanova, São José dos Campos - SP, 12244-390.

*E-mail: ivonero@univap.br