

Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Departamento de Química

Taiza Maria Cardoso dos Reis

**NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO E RESINA EPÓXI OBTIDOS  
A PARTIR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE: Estrutura e Propriedades**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEx/DQ. 1.517

D. 825

Taiza Maria Cardoso dos Reis

**NANOCOMPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO E RESINA EPÓXI OBTIDOS  
A PARTIR DE TRANSFERÊNCIA DE FASE: Estrutura e Propriedades**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Glaura Goulart Silva

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

R375n Reis, Taiza Maria Cardoso dos.  
2022 Nanocompósitos de óxido de grafeno e resina epóxi  
D obtidos a partir de transferência de fase [manuscrito]  
/ Taiza Maria Cardoso dos Reis. 2022.  
94 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Glaura Goulart Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Bibliografia: f. 81-93.

Apêndice: f. 94.

1. Físico-química - Teses. 2. Resinas epóxi - Teses. 3. Nanopartículas - Teses. 4. Compósitos poliméricos - Teses. 5. Solventes - Teses. 6. Ligações químicas - Teses. 7. Polimerização - Teses. 8. Nanotecnologia - Teses. 9. Compostos de carbono - Teses. 10. Análise térmica - Teses. 11. Grafeno - Teses. I. Silva, Glaura Goulart, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

**"Nanocompósitos de Óxido de Grafeno e Resina Epóxi Obtidos A Partir de Transferência de Fase: Estrutura e Propriedades"**

**Taiza Maria Cardoso dos Reis**

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Glaura Goulart Silva - Orientadora  
UFMG

Prof. Rodrigo Lambert Orefice  
UFMG

Profa. Hállen Daniel Rezende Calado  
UFMG

Belo Horizonte, 25 de outubro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Glaura Goulart Silva, Professora do Magistério Superior**, em 25/10/2022, às 15:38, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Hallen Daniel Rezende Calado, Professora do Magistério Superior**, em 26/10/2022, às 09:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Lambert Orefice, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 08/11/2022, às 13:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site  
[https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?)



[acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](#), informando o código verificador **1841417** e o código CRC **C175A516**.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço às minhas famílias, aquela que me criou, e as que eu construo ao longo da vida, às pessoas que me apoiam e me motivam a crescer.

Agradeço à professora doutora Glaura Goulart, por ter mantido as portas abertas para meu desenvolvimento profissional desde o início do curso de graduação, e por todo o aprendizado que me promoveu durante esse período, que com certeza vai além do que constam nos diplomas.

Agradeço à doutora Leice Amurin, que sempre esteve aberta a me ensinar e contribuir da melhor forma para a minha formação e meu crescimento pessoal.

Agradeço ao mestre Vinícius Gomide, por ter me guiado ao longo do desenvolvimento deste e de outros projetos desde o início do meu curso de graduação, pela confiança e pelos incentivos nos momentos difíceis.

Agradeço aos amigos e colegas do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno da UFMG (CTNano), que sempre estiveram de prontidão para sanar minhas dúvidas e tornaram o dia a dia especial.

Agradeço ao CTNano, local onde a maior parte deste trabalho foi desenvolvida, e à equipe, que contribuiu de forma direta e indireta para conclusão das atividades.

Agradeço aos professores do Departamento de Química, que me direcionaram e ensinaram muito mais que eu esperava no início da minha jornada pela Química.

Agradeço ao programa de pós-graduação do Departamento de Química, e aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPEMIG, que viabilizam a continuidade do programa e do avanço da ciência no país, mesmo em tempos como estes.

Agradeço ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais e à equipe, pelas micrografias coletadas e prontidão para discussões.

Agradeço em especial àquele que me acompanhou de perto durante essa etapa e que sempre me motivou a ir além, Gui, você é um presente.

*“Você é o único representante do seu sonho na face da Terra.”*

*Emicida*

## RESUMO

Os polímeros a base de resina epóxi são amplamente utilizados em setores industriais como de óleo e gás, automotivo e aeroespacial, sendo o estudo de nanocompósitos de matriz epóxi uma estratégia promissora para o aprimoramento de suas propriedades. A metodologia de preparo dos nanocompósitos é crucial para superar os desafios de dispersão e formação de fortes interações entre a fase dispersa e matriz, necessárias para alcançar os resultados previstos. Ainda, para a aplicação da nanotecnologia a nível industrial é importante que os processos sejam compatíveis com a escala aumentada, em termos tecnológicos e econômicos. Neste trabalho foram preparados nanocompósitos de óxido de grafeno (GO) em resina epóxi com fortes interações de interface, que promoveram a reticulação parcial da resina ao longo do envelhecimento. O GO foi esfoliado em etanol, e a suspensão foi incorporada à resina epóxi para produção de um concentrado epóxi/GO via transferência espontânea de fase. Os nanocompósitos com concentrações de 0,25%, 0,50% e 0,75% m/m foram preparados por diluição do concentrado. As amostras foram envelhecidas à temperatura ambiente em ausência de luz e sem adição de agente de cura. Caracterizações reológicas foram realizadas ao longo dos primeiros 90 dias e mostraram viscosificação significativa dos nanocompósitos, enquanto a resina pura manteve-se estável. Após 190 dias foi determinado o grau de reticulação parcial dos nanocompósitos, que chegou a 15% em massa. Os efeitos da reticulação parcial e das interações estabelecidas com a estrutura supramolecular da segunda camada de resina epóxi nos nanocompósitos foram estudados por medidas reológicas e por termogravimetria. A reologia em fluxo oscilatório mostrou uma evolução para comportamento tipo sólido do nanocompósito com 0,50% m/m de GO ao longo do envelhecimento. O mecanismo de decomposição termo-oxidativa da resina epóxi foi significativamente alterado pela incorporação do GO. A correlação entre os resultados sustenta a hipótese de formação de uma primeira camada GO-epóxi covalentemente reticulada, e uma segunda camada de epóxi que interage quimicamente com a primeira, e estas correspondem a ~10% e ~40% em massa do nanocompósito com 0,50% m/m de GO envelhecido por 190 dias, respectivamente.

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno. Epóxi. Nanocompósito. Transferência de fase. Reticulação.



## ABSTRACT

Epoxy-based polymers have a wide range of applications in industrial sectors such as oil and gas, automotive and aerospace, and the study of epoxy-based nanocomposites is a strategy to improve their properties. The processing methodology of nanocomposites is crucial to achieve both desirable good dispersion and strong interactions between the dispersed phase and the matrix, resulting in the expected enhancements in these properties. It is important that the production process of nanomaterials and nanocomposites are technologically and economically compatible with the industrial application of nanotechnology on a large scale. In this work, nanocomposites of graphene oxide (GO) and epoxy resin with strong interactions in the interphase and crosslinking occurring under aging were prepared. The GO was directly exfoliated in ethanol, and the spontaneous phase transfer of the suspension to epoxy resin was made to produce an epoxy/GO masterbatch. The nanocomposites with 0.25, 0.50 and 0.75 wt.% GO were obtained by masterbatch dilution. The samples were aged at ambient temperature and protected from light without the addition of a curing agent. Rheological characterization was performed over the first 90 days and showed significant increases in nanocomposites viscosity, while the neat resin was stable. After 190 days, the degree of crosslinking of the nanocomposites was measured, extending to 15 wt.%. The effects of partial crosslinking and interactions with the supramolecular epoxy chains on the nanocomposites were studied by rheological measurements and thermogravimetric analysis. The oscillatory shear rheology indicated an evolution to a solid-like behavior of the nanocomposite with 0.50 wt.% GO after 190 days of aging. The mechanism of oxidative decomposition of neat epoxy resin was significantly modified by GO addition. All results support the hypothesis that nanocomposites were structured in a first layer of GO-epoxy covalently bonded and a second layer of epoxy resin chemically interacting with the first layer, corresponding to ~10 wt.% and 40 wt.%, respectively, to the 0.50 wt.% nanocomposite after 190 days.

**Keywords:** Graphene oxide. Epoxy. Nanocomposite. Phase transfer. Crosslinking.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação de uma folha de grafeno com os grupos funcionais oxigenados (GO), formada por átomos de carbono (preto) e grupos oxigenados (vermelho). Elaborado pela autora. .... 24
- Figura 2:** Estrutura química do éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), grupos epóxi destacados pelos retângulos vermelhos. Adaptado [17]. .... 28
- Figura 3:** Representação da reação entre grupos epóxi e hidroxil. Adaptado [17]. ... 29
- Figura 4:** Representação de reação entre amina primária e grupo epóxi durante a reticulação de resinas epóxi [17]. .... 30
- Figura 5:** Representação das reações catalíticas de aminas terciárias durante a reticulação de resinas epóxi [17]. .... 30
- Figura 6:** Estrutura química da resina epóxi utilizada por Tian e colaboradores [28]. .... 35
- Figura 7:** Esquema da metodologia de incorporação de GO em resina epóxi, a partir da suspensão de GO em etanol: (a) incorporação em resina epóxi por agitação manual (b), sedimentação, (c) formação de duas fases, com o solvente no sobrenadante, (d) remoção do sobrenadante, (e) diluição com a resina pura, e (f) remoção do solvente residual sob vácuo. Elaborado pela autora. .... 44
- Figura 8:** Esquema da montagem para extração Soxhlet. Adaptado [130]. .... 45
- Figura 9:** Micrografias de MET do GO esfoliado em etanol com barras de escala de 2  $\mu\text{m}$  (a) e de 20 nm (b). .... 50
- Figura 10:** Micrografia (a) e perfil topográfico (b) do GO esfoliado em etanol depositado sob mica. .... 50
- Figura 11:** Espectro de FITR-ATR do GO obtido por esfoliação em etanol. .... 52
- Figura 12:** Espectro de espalhamento Raman do GO obtido por esfoliação em etanol. .... 53
- Figura 13:** Curvas de TG e DTG sob atmosfera de ar sintético do GO obtido em etanol. .... 55
- Figura 14:** Curva média de distribuição do potencial Zeta da suspensão de GO em etanol a 100 ppm. .... 56
- Figura 15:** Espectro de FTIR da resina epóxi e das frações reticuladas extraídas a partir dos respectivos compósitos com 0,25%, 0,50% e 0,75% m/m de GO por extração Soxhlet. .... 61
- Figura 16:** Micrografias de MEV da superfície das frações reticuladas dos nanocompósitos envelhecidos, com concentrações de GO de (a) e (b) 0,25% m/m;

(c) e (d) 0,50% m/m; (e) e (f) 0,75% m/m obtidas por extração Soxhlet. À esquerda micrografias com barra de escala de 20  $\mu\text{m}$  e à direita com 5  $\mu\text{m}$ . ..... 63

**Figura 17:** Curvas obtidas por TG da resina epóxi pura e dos nanocompósitos envelhecidos (a) perda de massa e (b) sua DTG em função da temperatura, sob atmosfera de ar sintético. .... 65

**Figura 18:** Esquema proposto para representação da formação de duas camadas distintas de DGEBA com diferentes intensidades de interação com o GO disperso após 190 dias de envelhecimento em condições ambiente. .... 67

**Figura 19:** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da resina epóxi pura e dos nanocompósitos no dia 1 (a) e no dia 28 (b) do envelhecimento sob condições ambiente e na ausência de luz. .... 71

**Figura 20:** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da resina epóxi pura e do nanocompósito com 0,50% m/m de GO ao longo dos primeiros 190 dias de envelhecimento. .... 73

**Figura 21:** Curvas de módulos de armazenamento ( $G''$ ) em função da deformação (a) e da frequência (b) e do módulo de perda ( $G'$ ) obtidas por reologia oscilatória da resina epóxi pura e do nanocompósitos com 0,50% m/m de GO recém preparado e após 190 dias de envelhecimento. .... 76

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** Estimativa do grau de reticulação dos nanocompósitos determinado por extração Soxhlet..... 60

**Tabela 2:** Perdas de massa percentuais nos eventos observados por TG da resina epóxi pura e dos nanocompósitos envelhecidos. .... 66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância total atenuada (do inglês <i>Attenuated Total Reflectance</i> )
CHNOS	Análises elementares de C, H, N, O e S.
CVD	Deposição química em fase vapor (do inglês <i>chemical vapor deposition</i> )
DGEBA	Éter diglicidílico de bisfenol A (do inglês <i>diglycidyl ether of bisphenol A</i> )
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
ELS	Espalhamento de luz eletroforético (do inglês <i>Electrophoretic Light Scattering</i> )
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
G'	Módulo de armazenamento em cisalhamento
G''	Módulo de perda em cisalhamento
GO	Óxido de grafeno (do inglês <i>graphene oxide</i> )
GrO	Óxido de grafite (do inglês <i>graphite oxide</i> )
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFA	Microscopia de força atômica
NTC	Nanotubo de carbono
RGO	Óxido de grafeno reduzido (do inglês <i>reduced graphene oxide</i> )
RVEL	Regime de viscoelasticidade linear
TG	Termogravimetria
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X
$\zeta$	Potencial Zeta

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1	Nanotecnologia.....	17
2.1.1	Definições .....	17
2.1.2	Histórico e perspectivas .....	19
2.1.3	Produção de nanomateriais .....	21
2.2	Óxido de Grafeno .....	23
2.3	Sistemas epóxi .....	28
2.4	Nanocompósitos epóxi/óxido de grafeno.....	32
2.4.1	Metodologias de incorporação de GO em resinas epóxi.....	33
2.5	Formação de ligações químicas com óxido de grafeno em nanocompósitos poliméricos .....	37
3	OBJETIVOS.....	41
3.1	Objetivo geral .....	41
3.2	Objetivos específicos.....	41
4	PARTE EXPERIMENTAL .....	42
4.1	Materiais.....	42
4.2	Síntese do óxido de grafeno.....	42
4.3	Preparo dos nanocompósitos.....	43
4.3.1	Determinação do grau de reticulação por extração Soxhlet.....	45
4.4	Caracterizações.....	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
5.1	Caracterização do GO.....	49
5.2	Caracterização dos nanocompósitos.....	58
5.2.1	Reticulação parcial do epóxi na presença de GO .....	58
5.2.2	Análise térmica e reológica dos nanocompósitos .....	64
6	CONCLUSÕES.....	79
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	80
	REFERÊNCIAS.....	81
	APÊNDICE A – Fotografias digitais do preparo do masterbatch com 1,5% m/m de GO .....	94

## 1 INTRODUÇÃO

A evolução das sociedades no âmbito tecnológico é estimulada pelas habilidades de manipulação e produção de novos materiais, que podem ser utilizados no cotidiano de seus indivíduos em menor ou maior grau, a fim de atingir maior qualidade de vida. Durante um longo período os seres humanos tiveram como ferramenta apenas os materiais disponíveis na natureza, e o avanço ao longo da história ocorreu com desenvolvimento de processos de modificação, como aquecimento e adição de diferentes constituintes. Na história recente passamos a compreender melhor as correlações entre os elementos estruturais e suas propriedades. Dessa forma, ao longo das últimas décadas, os desenvolvimentos da ciência e da tecnologia indicam estratégias para aprimorar significativamente as características de materiais convencionais para criação de novos materiais e, assim, busca-se atender necessidades cada vez mais complexas da sociedade [1].

A nanotecnologia vem sendo explorada no século XXI como um campo de desenvolvimento amplo, que propõe a criação de novas estruturas, dispositivos e sistemas com funções inovadoras por meio da manipulação da matéria em uma escala de dimensão próxima às dimensões atômicas, estas que são da ordem de angstroms ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ). Partículas em escala nanométrica apresentam comportamentos distintos dos materiais quimicamente semelhantes com dimensões na escala micrométrica, devido aos efeitos quânticos e à elevada área de superfície. As alterações de proporção da razão área de superfície/volume nessa escala fazem com que a energia de superfície das partículas contribua significativamente para a ocorrência de novos fenômenos, o que as torna mais reativas [1]–[3]. Assim, a nanotecnologia fornece novas possibilidades para projetar materiais com estruturas únicas e propriedades melhoradas, que podem ser aplicados em áreas diversas, tais como, medicina, eletrônica, computação e engenharia aeroespacial [1]–[4]. Alguns desafios da aplicação em larga escala da nanotecnologia para produção industrial de novos materiais estão relacionados à definição dos processos ideais e sua escalabilidade, de forma que garantam melhor aproveitamento das propriedades dos nanomateriais [5]–[9].

O óxido de grafeno (GO do inglês *graphene oxide*) é um nanomaterial reconhecido como um “bloco” de construção versátil para diversas estruturas. O GO possui um plano basal com características hidrofóbicas e bordas com características hidrofílicas, o que confere a ele um comportamento de macromolécula anfifílica [10]. Ainda, o GO apresenta elevada área superficial específica devido ao seu formato bidimensional, e a presença de grupos funcionais oxigenados no GO favorece que ele interaja quimicamente com diversos polímeros. Em decorrência das suas propriedades, e da compatibilidade dos processos de obtenção do GO com a escala industrial, essa nanopartícula é frequentemente relatada como nanocarga em estudos de desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos [11]–[15].

As resinas epóxi têm baixo custo e apresentam relevante aplicação em compósitos de engenharia, revestimentos de superfície, acabamento têxtil, materiais de construção, entre outros; por apresentarem propriedades como elevada adesão em diferentes substratos, estabilidade dimensional e resistência à corrosão [16]–[18]. O aprimoramento das propriedades de polímeros a base de resinas epóxi a partir da elaboração de nanocompósitos é considerado promissor, e tem como vantagens o aumento da durabilidade e desempenho frente aos materiais comercializados atualmente [13]. O grau de reforço da formulação para o nanocompósito pode ser relacionado ao estabelecimento de fortes interações na interface matriz-nanopartícula e, portanto, da compatibilidade entre as duas fases, além do nível de dispersão e homogeneidade da nanocarga na matriz [1], [13], [19]–[21]. O estabelecimento de uma interface com fortes interações entre a superfície do GO e as cadeias da matriz epóxi é considerado viável e essencial para a construção de uma estrutura adequada, que resulta em propriedades melhoradas quando comparadas ao epóxi puro [13], [22]–[24]. A formação de ligações covalentes entre nanocarga e matriz polimérica também é associada a melhores desempenhos de nanocompósitos [25], [26]. Alguns estudos reportam a forte participação do GO na reticulação de nanocompósitos epóxi-GO, durante o processo de cura com agentes de reticulação. As propriedades finais dos materiais a base de epóxi são características das estruturas formadas no processo de reticulação [25]–[28].



A elaboração de processos compatíveis com a produção em escala industrial para produção de novos materiais que apresentem propriedades melhoradas em relação aos disponíveis no mercado é fundamental para os avanços e aplicação da nanotecnologia na sociedade. A formação de ligações covalentes do GO com as cadeias de epóxi, associada a estratégias economicamente viáveis de produção desses nanocompósitos estabelece um caminho promissor para tornar viável a comercialização desse material. A química de interface de sistemas GO-DGEBA foi avaliada ao longo do tempo neste trabalho, e o estabelecimento de ligações covalentes com reticulação parcial da resina epóxi com GO, somado a uma segunda camada de resina com fortes interações com o nanomaterial, são apresentados como contribuição para as discussões de química de interface e modificações estruturais em nanocompósitos de GO em matriz epóxi.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho abordará tópicos sobre nanotecnologia, o GO e sua reatividade com polímeros, além de aspectos relacionados aos sistemas epóxi e a produção de nanocompósitos epóxi-GO.

### 2.1 Nanotecnologia

Neste tópico serão apresentadas definições sobre nanotecnologia, o contexto histórico para o desenvolvimento da nanotecnologia, as principais características e as principais técnicas de produção de nanopartículas.

#### 2.1.1 Definições

A nanociência compreende o estudo da matéria na qual se manifestam fenômenos relacionados as estruturas e moléculas em escala nanométrica (1 - 100 nm) [29] e abrange diversas áreas do conhecimento, como física, química, biologia e engenharia. A nanotecnologia é reconhecida atualmente como uma das tecnologias mais promissoras do século XXI [30], e tem como base a aplicação prática das investigações em nanociência, como a elaboração de nanotransistors [31]; membranas para tratamento de água [32]; materiais para liberação controlada de fármacos [33], [34]; novas baterias [35], [36], além do estabelecimento de novas metodologias sustentáveis [37], [38]. O desenvolvimento da nanotecnologia impactará múltiplos setores da sociedade, como a tecnologia da informação, energia, diagnósticos e tratamentos em saúde, meio ambiente e, conseqüentemente, o econômico [30].

Um dos desafios da nanotecnologia é a produção em escala industrial das nanopartículas e dos materiais produzidos a partir delas, e há um esforço de pesquisadores para que essas tecnologias emergentes sejam de fato utilizadas pela sociedade [5], [39]–[42]. Assim, algumas nomenclaturas têm sido criadas para estabelecer conceitos claros dentro dos diversos setores da nanotecnologia. A ISO (Organização Internacional de Padronização, do inglês *International Organization for Standardization*) publicou, através da ISO/TS 18401:2017 [43] e da ISO/TS

23302:2021 [44], algumas definições que estabelecem terminologias direcionada à nanotecnologia, como a seguir:

- *nanoescala* é a faixa de tamanho entre 1 até 100 nm ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ );
- *nanopartículas* são objetos cujas dimensões externas estão em nanoescala, e que o comprimento do eixo mais longo não se difere mais que 3 vezes do mais curto. Nos demais casos recomenda-se o uso de outros termos, como *nanofibras* e *nanoplacas*;
- *nanomateriais* são materiais com qualquer dimensão externa, estrutura interna ou de superfície em nanoescala;
- *nanofases* são regiões física ou quimicamente distintas em um material, com pelo menos uma dimensão discreta em nanoescala;
- *nanocompósitos* são materiais constituídos por diferentes fases, sendo pelo menos uma nanofase;
- *aglomerados* são junções de partículas por emaranhamento físico ou forças de interação fracas a médias, como forças de *van der Waals*;
- *agregados* compreendem partículas unidas por fortes interações intermoleculares como emaranhamento complexo, ligações covalentes ou iônicas.

### 2.1.2 Histórico e perspectivas

A partir dos registos históricos preservados, sabe-se que o uso de nanopartículas pelos seres humanos é anterior ao desenvolvimento da nanociência. Apesar de existirem materiais do século IV produzidos com nanopartículas, os processos da época não tinham padronização suficiente para a produção contínua e controlada de nanomateriais [45]. No início do século XX o estudo de sistemas coloidais foi importante para o desenvolvimento científico de estruturas menores que a escala microscópica. Em 1914 Richard Adolf Zsigmondy publicou o livro “*Colloids and Ultramicroscope: a manual of colloid chemistry and ultramicroscopy*” [45] sobre o estudo de coloides com um ultramicroscópio. Zsigmondy fez as primeiras medidas [46] de tamanho de partículas na escala nanométrica, e definiu como “ $\mu\mu$ ” a unidade de medida equivalente a 1/1.000.000 mm, hoje definida como nanômetro (nm). Esse foi um marco importante para a classificação de partículas com tamanho nanométrico.

Ao longo do século XX a comunidade científica, incluindo principalmente físicos e químicos, debateu e avançou em teorias a respeito da manipulação da matéria a nível atômico, como forma de desenvolver estruturas em escala nanométrica. Os estudos detalhados sobre a mecânica quântica junto ao avanço tecnológico da instrumentação, que inclui a elaboração de novos microscópios, foram cruciais para o avanço destas discussões [3], [4], [34], [47]. Hans Busch introduziu os conceitos de óptica eletrônica geométrica a partir dos campos eletromagnéticos de partículas carregadas em 1926, que juntamente à concepção de de Broglie sobre o comportamento dual de ondas eletromagnéticas, iniciou o estudo da óptica de feixes eletrônicos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) passou a ser desenvolvida e aprimorada, e é utilizada até hoje para observação da superfície de materiais. Na década de 1930 foi desenvolvida a microscopia eletrônica de transmissão (MET), que se baseia na transmissão de um feixe eletrônico através do material e, por isso, tem melhor resolução para observação de estruturas atômicas. Atualmente, existem equipamentos de MET avançados que permitem o acompanhando *in situ* de reações e crescimento de partículas [48]–[50].

Em decorrência do desenvolvimento instrumental foi possível a descoberta de novas estruturas químicas do carbono. No ano de 1985 os pesquisadores Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley descobriram a existência de carbono  $C_{60}$  em experimentos que buscavam simular a atmosfera de estrelas [51]. A pesquisa mostrou que a estrutura na forma de esfera estável com 60 átomos de carbono, denominada fulereno, podendo ser formadas pela vaporização do grafite em atmosfera inerte. No ano de 1996 os pesquisadores foram laureados com o prêmio Nobel de Química. A descoberta criou novas possibilidades para a química do carbono, e permitiu a obtenção de novos compostos, os quais são estudados para aplicações diversas, como na área biológica [33], em baterias [35], sensores [52] e etc. Em 1991 Iijima e colaboradores visualizaram nanotubos de carbono (NTCs) por MET. Os NTCs também são alótropos do carbono, e assim como os fulerenos, podem ser usados para desenvolvimento de dispositivos como sistemas para tratamento de água [32], biossensores [53] e baterias, como as de íon potássio [36], por exemplo.

Em 2004 os pesquisadores André Geim e Konstantin Novoselov reportaram a obtenção de mais um alótropo do carbono, denominado grafeno. Geim e Novoselov isolaram pela primeira vez, uma folha da espessura de um átomo de carbono a partir microesfoliação mecânica do grafite [54]. A obtenção do grafeno, foi um marco importante para a evolução da nanociência, o que levou os dois pesquisadores a serem laureados com o prêmio Nobel de Física em 2010. Nas últimas décadas a comunidade científica tem se dedicado, em diversas áreas do conhecimento, ao estudo das possíveis aplicações dos nanomateriais de carbono, bem como ao desenvolvimento de novos dispositivos para caracterizá-las [50], [55].

Uma das limitações para aplicação de nanomateriais em larga escala é o custo operacional das metodologias para produção de nanopartículas em grandes quantidades. O desenvolvimento de técnicas para obtenção de estudo desses nanomateriais deve ocorrer cada vez mais, a fim de se alinhar aos estudos de metodologias compatíveis com escalas aumentadas [39].

### 2.1.3 Produção de nanomateriais

Diferentes formas de obter estruturas em escala nanométrica foram desenvolvidas, e a metodologia utilizada é um dos fatores determinantes para alcançar os efeitos promovidos pelas características excepcionais dos nanomateriais. Essas metodologias são categorizadas em duas abordagens distintas: *bottom-up* e *top-down*. Nas metodologias *bottom-up* as nanopartículas são obtidas a partir do “crescimento” ou “empilhamento” a nível atômico. Em metodologias do tipo *top-down* os precursores encontram-se em escalas superiores à nanométrica, e são processados por métodos físicos e/ou químicos até que sejam obtidas as nanopartículas [34], [41].

Essas duas abordagens se diferem não apenas do ponto de vista teórico, mas de custo, escalabilidade, aplicação e em relação às propriedades finais das nanopartículas obtidas. As abordagens *bottom-up* envolvem processos de construção de estruturas átomo por átomo, como na deposição química em fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*), que produz filmes nanoestruturados a partir de gases em condições atmosfera controlada; síntese hidrotérmica, que resulta no crescimento de nanopartículas em meio aquoso sob altas pressões e temperaturas; método sol-gel, que compreende etapas de hidrólise, policondensação, secagem e calcinação [10], [34], [56]. Para materiais como o grafeno, as metodologias *bottom-up* estão vinculadas em geral ao crescimento das nanofolhas sob um substrato, o que não tornam esses processos desvantajosos para aplicação em nanocompósitos poliméricos. Além disso, a instrumentação necessária para produção *bottom-up* de grafenos é dispendiosa. Metodologias *top-down* geralmente envolvem processos físicos, térmicos e químicos e permitem a obtenção de suspensões nos nanomateriais em solventes, que podem ser incorporados em materiais poliméricos [7], [57]. Esses processos podem ser empregados separadamente, como no caso da cominuição em moinhos para redução do tamanho do precursor até a escala nanométrica; ou em conjunto, como em metodologias de funcionalização química do precursor, posterior redução do seu tamanho por processos físicos e/ou térmicos, que também podem alterar o grau de funcionalização [10], [58]–[61].

Metodologias de esfoliação em fase líquida do grafite têm o desafio de estabelecer condições para que as interações das nanofolhas com o solvente superem as interações de *van der Waals* entre as camadas de grafeno, e são frequentemente associadas a processos de agitação, como sonicação. Entretanto as suspensões obtidas apresentam baixa concentração de nanofolhas ( $\sim 0,01 \text{ g L}^{-1}$ ), e a sonicação prolongada reduz o tamanho lateral do grafeno, o que reduz a qualidade das propriedades esperadas para o nanomaterial [58]. O processo de esfoliação química aplicada ao grafite como precursor do grafeno resulta na produção de diferentes nanomateriais baseados no grafeno, como o GO e o óxido de grafeno reduzido (rGO), e é considerada uma rota compatível com processos em escala industrial [5]–[7], [10], [58].

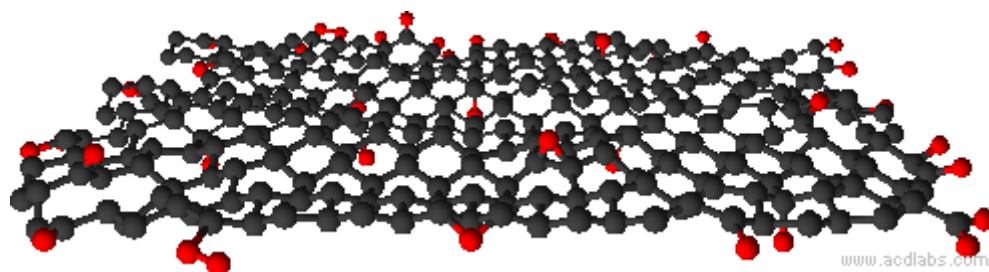
## 2.2 Óxido de Grafeno

O grafeno foi isolado pela primeira vez por Geim e Novoselov em 2004, a partir do grafite, por clivagem mecânica dos planos grafiticos com fita adesiva, como descrito anteriormente. O grafeno é um nanomaterial bidimensional formado por anéis hexagonais de átomos de carbono ligados entre si, com hibridização  $sp^2$ , que formam uma folha de espessura atômica [58], [62], [63]. Suas propriedades excepcionais incluem condutividade térmica em torno de  $5\ 000\ W\ m^{-1}\ K^{-1}$  [64], elétrica  $6\ 000\ S\ cm^{-1}$  [65],  $2,0 \times 10^5\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$  de mobilidade de carga em suspensão [66], resistência à tração de 130 GPa e módulo de Young em torno de 1,0 TPa [67]. Na literatura essa nomenclatura pode ser encontrada em referência à materiais semelhantes ao grafeno. Mas de forma quantitativa, grafeno é o termo designado a estruturas com espessura de apenas uma camada de átomos de carbono. Estruturas com duas camadas são chamadas de grafeno de duas camadas (ou grafeno *bilayer*) e, entre três e dez camadas utiliza-se o termo grafeno poucas camadas (ou grafeno *few layer*) [63].

Em relação às características do material sintetizado, o principal objetivo é obter nanofolhas de área lateral na escala micrométrica e espessura da ordem de nanômetros [58], [68]. Como o grafite é formado pelo empilhamento de inúmeras camadas de grafeno e está disponível de forma abundante na natureza, os processos *top-down* apresentam maior viabilidade econômica. Como já descrito, o grafeno nesse caso pode ser obtido a partir do grafite através de métodos de produção *top-down*, cuja esfoliação química é considerada vantajosa para obtenção de maiores quantidades de nanomaterial em escala industrial. Nesse processo, o grafite é oxidado e em seguida esfoliado, sendo produzido o GO. O GO é formado por uma estrutura carbônica semelhante à do grafeno, na qual há alguns grupos oxigenados ligados aos átomos de carbono no plano basal da nanofolha, que é formado por ligações  $\pi-\pi$ . A Figura 1 apresenta uma representação de uma nanofolha de GO. Podem ser identificados diferentes tipos de grupos oxigenados no GO, tais como carbonilas, hidroxilas, grupos epoxídicos e carboxílicos. Parâmetros de síntese, como tempo e proporção de reagentes, podem influenciar no grau de oxidação alcançado e nos grupos oxigenados adicionados à superfície e às bordas



do esqueleto carbônico [59], [69]–[72].



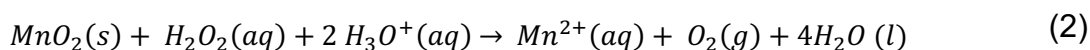
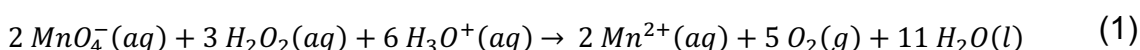
**Figura 1:** Representação de uma folha de grafeno com os grupos funcionais oxigenados (GO), formada por átomos de carbono (preto) e grupos oxigenados (vermelho). Elaborado pela autora.

Em geral, o GO é obtido por metodologias que se baseiam na oxidação do grafite natural em meio ácido com presença de agentes de oxidantes, seguida da esfoliação em solvente para obtenção de suspensões de nanofolhas com espessura de poucas camadas de átomos. Podem ser empregados procedimento para a remoção do solvente, o que torna possível a utilização do nanomaterial sem a presença de solventes. A oxidação do grafite foi estudada anos antes da obtenção do grafeno. Em 1859 Brodie [69] tratou repetidamente o grafite com uma mistura de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e cloreto de potássio (KCl). Após a lavagem exaustiva do material, notou-se que ocorria a fácil dispersão em meio aquoso básico e neutro. Após caracterizar o material por análise elementar e por decomposição térmica, Brodie concluiu que tinha obtido uma nova forma de carbono e propôs o termo “*graphon*”. Entretanto, este processo apresentava risco de explosões, devido ao uso de cloreto de potássio e ácido nítrico fumegante, e ser bastante demorado, chegando a se estender ao longo de semanas. Assim, foram propostas adaptações e melhorias do processo nas décadas seguintes.

Hummers propôs em 1958 [72] o uso de diferentes reagentes, tais como, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ). Mais de 50 formas diferentes de produção de GO e derivados foram reportadas na literatura, sendo frequente sistemas com permanganato de potássio e ácido sulfúrico

[73]. De forma geral, esta etapa envolve o uso de ácidos como agentes de intercalação, como ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, junto de um ou mais sais, que atuam como agentes de oxidação, dentre eles nitratos, permanganatos, percloratos e bissulfitos [10]. Com o desenvolvimento de novas técnicas de síntese foram reportadas metodologias mais rápidas de oxidação, baseadas na irradiação de micro-ondas [74] ou ultrassom [59], [70]. A etapa de oxidação que demandava a partir de 24 h para os métodos convencionais [72], passou a durar intervalos de 30 min a 60 min, o que aumentou a viabilidade econômica dos materiais obtidos por esses processos [59], [75].

Comercialmente, a fonte gráfrica mais comum é o grafite natural purificado, com defeitos complexos em sua estrutura, que tornam desafiadora a elucidação de mecanismos precisos para as reações oxidativas [76]. Considerando sistemas com permanganato de potássio como agente oxidante, são propostas três etapas. Na primeira etapa, o agente de intercalação aumenta a reatividade do grafite sem promover mudanças significativas em sua estrutura. A seguir, o permanganato se difunde pela estrutura gráfrica, entre as camadas atômicas. A velocidade desta etapa depende da taxa de substituição com o agente de intercalação. As reações de oxidação se iniciam em sítios de defeito e nas bordas, prosseguindo para o interior do plano basal. A principal espécie envolvida na oxidação é o cátion  $MnO^{3+}$ , que pode estar associado a ânions sulfato ( $SO_4^{2-}$ ) e sulfato de hidrogênio ( $HSO_4^-$ ), formando Mn (VII), que é reduzido a Mn (IV). Com a adição de água ao sistema após a oxidação, as espécies de manganês presentes no meio ácido estão principalmente sob a forma de  $MnO_4^-$  e  $MnO_2$ , que é insolúvel [73]. A adição de peróxido de hidrogênio ao sistema reduzir as espécies de manganês e interromper a oxidação do grafite, como proposto nas Equações 1 e 2 [72]. Após esta etapa o óxido de grafite (GrO do inglês *graphite oxide*) geralmente é lavado com solução de ácido clorídrico, e em seguida, com água deionizada até a neutralização do meio [7].



A inserção de grupos oxigenados na estrutura do grafite diminui a força das interações de *van der Waals* entre as camadas de carbono  $sp^2$ , o que aumenta a distância interplanar, que é de 0,34 nm, no grafite, e pode chegar a 1,0 nm no GO. A distância entre as nanofolhas é influenciada pelo grau de oxidação e pela etapa subsequente de esfoliação do GrO [77]. Mesmo após processos prolongados de remoção do solvente, podem ser encontradas moléculas de água aprisionadas entre as camadas do GrO [78], [79]. Por possuir regiões altamente hidrofílicas, o GrO estabelece fortes interações com a água durante a lavagem, o que possibilita a esfoliação em meio líquido para obtenção de suspensões com concentrações em torno de 1 a 4 g L<sup>-1</sup> de GO [10]. A etapa de esfoliação é comumente reportada em água [7], [80], mas outros solventes como dimetilformamida (DMF), n-metil-2-pirrolidona (NMP), tetra-hidrofurano (THF), acetona e etanol [10] também foram estudados. O processo de esfoliação pode ocorrer por agitação mecânica ou sonicação [7], [77]. A esfoliação assistida por ultrassom é rápida, eficiente e considerada mais adequada para processos industriais. Entretanto, é necessário o ajuste correto dos parâmetros, uma vez que longos períodos sob vibração ultrassônica diminuem a área lateral das nanofolhas, não apenas o número de camadas [81].

A estrutura química do GO pode ser investigada por diferentes técnicas, tais como: análises elementares (CHNOS, termogravimetria (TG), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de <sup>13</sup>C [10].

Em água destilada ocorre a desprotonação das carboxilas presentes nas bordas das nanofolhas, que resulta em uma carga superficial negativa na superfície do GO, e, conseqüentemente, uma repulsão eletrostática pode ser estabelecida entre as nanofolhas. A elevada estabilidade coloidal das suspensões de GO em água é bem reportada, e justificada, dentre outros fatores, pelas repulsões eletrostáticas e fortes interações dos grupos desprotonados com as moléculas do solvente [60], [82], [83]. A proporção de tamanho entre as bordas e a área lateral é um fator que influencia a estabilidade coloidal, uma vez que nanofolhas de menor área lateral têm maior

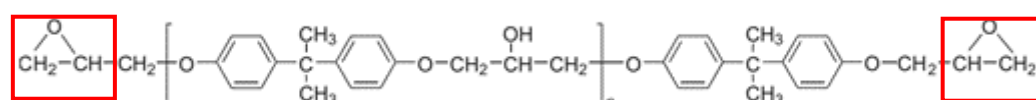
densidade de grupos ionizados e, portanto, maior estabilidade. Como a estabilidade coloidal é influenciada pela desprotonação das carboxilas, as suspensões de GO são mais estáveis em meio básico [73].

Devido à sua estrutura, o GO tem elevada área superficial específica, e a presença de grupos funcionais em sua estrutura promovem afinidade química e maior adesão interfacial com diferentes polímeros, através do estabelecimento de interações na interface das fases [13], [14], [84], [85]. Trabalhos na literatura reportam aplicações do GO em catálise de reações orgânicas [86]; melhoria de propriedades mecânicas e durabilidade de nanocompósitos a base de cimento [87]; aerogéis utilizados em supercapacitores [88]; nanocompósitos para tratamento de água contaminada, entre outros [89]. O GO também apresenta propriedades antimicrobianas [15], que podem ser úteis para controle microbiológico [90]. Estudos de incorporação de GO em matrizes poliméricas reportam melhoria de propriedades mecânicas, térmicas, e antimicrobianas, por exemplo, associados à adição das nanofolhas. A formação de ligações covalentes entre o GO e a matriz polimérica também é mencionada por alguns autores [91]–[93] e será tratada no item 2.5.

## 2.3 Sistemas epóxi

Materiais poliméricos a base de resinas epóxi são utilizados como adesivos estruturais em diversos campos da tecnologia, unindo substratos metálicos, poliméricos e estruturas de concreto. Em 2020 o mercado de resinas epóxi movimentou cerca de 8,9 bilhões de dólares, e a previsão é que o valor chegue a 16,6 bilhões em 2030 [94]. As resinas epóxi se polimerizam formando redes tridimensionais reticuladas, que conferem características como baixa retração durante a cura, resistências mecânica, química e térmica aceitáveis. Entretanto, com as mudanças progressivas dos materiais aplicados em setores como automotivo, aeroespacial e energético, os adesivos epóxis devem ser aprimorados para apresentar versatilidade nos processos de reticulação, resistência mecânica e estabilidade térmica superiores [11], [12], [95].

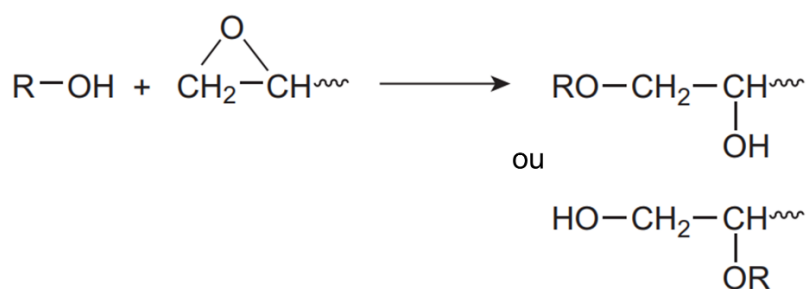
As resinas epóxi abrangem uma série de monômeros que contêm em sua estrutura química pelo menos um anel epóxi, geralmente como grupo terminal da cadeia carbônica. O termo “resina epóxi” é utilizado tanto para os pré polímeros quanto os polímeros curados, entretanto apenas os monômeros apresentam anéis epóxi. A cura destas resinas ocorre pela abertura dos anéis epóxi, assim, os materiais reticulados apresentam poucos grupos remanescentes. Os materiais curados constituem uma classe de polímeros termorrígidos, apresentando ligações cruzadas em rede, e elevações da temperatura não afetam a mobilidade da rede [1], [17], [96]. Resinas epóxi são utilizadas como adesivos industriais desde a década de 1940. As resinas comerciais são geralmente líquidas, de baixa massa molar. Atualmente uma das resinas epóxi mais comercializadas é o éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA, do inglês *diglycidyl ether of bisphenol A*), [16], [17], [96], [97], cuja estrutura química está representada na Figura 2.



**Figura 2:** Estrutura química do éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA), grupos epóxi destacados pelos retângulos vermelhos. Adaptado [17].

Adesivos a base de resinas epóxi são empregados para união de diferentes tipos de substratos, dentre eles: metálicos, compósitos poliméricos e estruturas de concreto. Após a polimerização da resina é formado um material amorfo e com alto grau de reticulação, que apresenta características como baixo grau de encolhimento durante a cura, significativas resistências mecânica, como à falhas coesivas, térmica, química e à corrosão. Tais propriedades são vantajosas para sua aplicação em diversos setores, como aeroespacial, aeronáutico, automotivo, construção e eletrônico [21], [97].

De modo geral, a reticulação de resinas epóxi pode ocorrer pelos grupos terminais epóxi e hidroxilas laterais. Durante a cura, a reticulação é iniciada por agentes de cura, que podem ser agentes de reticulação polifuncionais, catalisadores, ou a junção destes dois elementos. Os agentes polifuncionais são também chamados de agentes de cura, agentes de reticulação e endurecedores. Esses compostos possuem grupos amina, anidridos ácidos, fenóis, entre outros [96]. Endurecedores a base aminas e anidridos ácidos são os mais comercializados. A cura iniciada por agentes catalíticos ocorre por homopolimerização, enquanto os agentes polifuncionais se ligam aos anéis epóxi e promovem sua poliadição/condensação. A presença de uma ligação éter próxima ao anel epóxi aumenta sua reatividade, e, assim, o anel pode ser atacado por hidrogênios ativos como em grupos aminas e hidroxilas, por exemplo. A reação com um grupo hidroxila está representada na Figura 3.

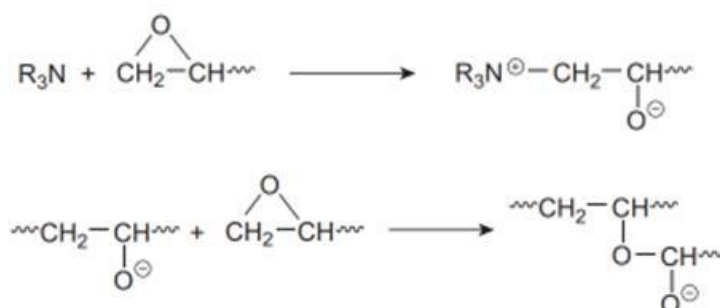


**Figura 3:** Representação da reação entre grupos epóxi e hidroxil. Adaptado [17].

Os produtos gerados também contêm hidrogênios ativos, que podem reagir com outros anéis epóxi e gerar novos sítios com hidrogênios reativos. Estas são algumas das reações que podem ocorrer durante o processo de reticulação, no qual ocorrem reações sucessivas e formação de uma rede tridimensional. Macroscopicamente observa-se um aumento da viscosidade, e a transição do estado fluido para o sólido. O ponto de gel é determinado pela transição entre a fase líquida e a sólida, e o tempo até que o sistema atinja este estado está relacionado ao “tempo de trabalho”, durante o qual aquele sistema poderá ser manipulado. Aminas primárias e secundárias atuam como endurecedores, enquanto as terciárias promovem um mecanismo de reticulação catalítica [17], [96], [98]. As Figuras 4 e 5 apresentam exemplos de reações que podem ocorrer durante a reticulação com aminas primárias e terciárias, respectivamente. Essas reações são exotérmicas, e a velocidade de cura tende a aumentar, fazendo com que sejam endurecedores altamente reativos e a cura ocorra em torno de algumas horas.



**Figura 4:** Representação de reação entre amina primária e grupo epóxi durante a reticulação de resinas epóxi [17].



**Figura 5:** Representação das reações catalíticas de aminas terciárias durante a reticulação de resinas epóxi [17].

É esperado que o aumento da demanda global de resinas epóxi ocorra de forma contínua nos próximos anos, acompanhado o crescimento de setores como transporte, aeroespacial, e de revestimentos marinhos. Entretanto, a estrutura reticulada apresenta alta rigidez, o que promove baixa resistência à propagação de trincas e dificulta sua aplicação em compósitos de alto desempenho. Assim, esforços em pesquisas para desenvolver novas formulações envolvem diferentes abordagens, e se concentram no processo de reticulação dessas resinas. Adição de termoplásticos, copolímeros em boco, polímeros hiper ramificados e nanopartículas são exemplos de abordagens estudadas para modificação das estruturas formadas durante a reticulação de resinas epóxi. A adição de nanopartículas foi a mais reportada entre 2010 e 2021, sendo considerada muito promissora, apesar do principal obstáculo ser a homogeneização na matriz, devido à formação de aglomerados ou agregados [97], [99].



## 2.4 Nanocompósitos epóxi/óxido de grafeno

Trabalhos com desenvolvimento de nanocompósitos de matriz epóxi com GO reportam melhoria de propriedades mecânicas [20], resistência à corrosão e aumento da temperatura de transição vítrea [100]. Estudos de comportamento mecânico de nanocompósitos de matriz epóxi reticulados geralmente reportam concentrações de GO entre 0,1 e 1% m/m [101]. O estabelecimento de interações na interface entre as fases de nanocompósitos poliméricos é crucial para alcançar a melhoria de propriedades dos materiais desenvolvidos. Assim, são comuns abordagens que envolvem a adição de nanofases com grupos funcionais.

Além da afinidade química dos grupos oxigenados do GO com os grupos epóxi e hidroxila das resinas epóxi, o uso de materiais semelhantes ao grafeno para formulações de nanocompósitos de matriz epóxi se baseia na área superficial elevada deste nanomaterial, que facilita sua adesão interfacial e promove maior densidade de intercalação polimérica [18], [22]. Entretanto, um desafio recorrente no estudo de nanocompósitos de matriz epóxi é a agregação do GO, mesmo em concentrações de 0,2% m/m [102]. As fortes interações nanofolhas-nanofolhas geradas pelas interações inter e intraplanares são um desafio para obtenção de distribuições homogêneas durante a etapa de preparo desses nanocompósitos [103], [104]. Assim, os variados métodos de processamento estudados empregam metodologias como irradiação de ultrassom, ou longas etapas de homogeneização [18], em busca de resultados de melhoria previstos por cálculos teóricos [105]. Técnicas como FTIR e TG são exemplos de caracterizações utilizadas para identificar modificações químicas promovidas pela adição de nanocargas em polímeros e seu efeito na estabilidade térmica, respectivamente [106], [107]. O elevado grau de dispersão e a distribuição homogênea da nanofase na matriz são as principais características que influenciam positivamente o desempenho do material final, e podem também ser estudados por reologia [108].

### 2.4.1 Metodologias de incorporação de GO em resinas epóxi

As metodologias descritas para a incorporação do GO são baseadas em mistura direta do nanomaterial na resina [109], ou pela dispersão do GO em um solvente e, em seguida, incorporação da suspensão na resina [20], [25]. A mistura direta do GO na resina geralmente ocorre com uso de equipamentos como moinho de rolos, misturador de alto cisalhamento e agitação em banho de ultrassom [110]. Entretanto, durante os processos de secagem, para obtenção do nanomaterial e para incorporação direta, a formação de interações  $\pi$ - $\pi$  entre as nanofolhas pode ser favorecida, o que resulta em agregados e torna o mecanismo de processamento ainda mais crítico para produção de nanocompósitos homogêneos [111]. As metodologias assistidas por solvente têm como princípio o enfraquecimento das interações GO-GO pelo estabelecimento de interações com o solvente, que possibilitam preservar as forças repulsivas entre as nanofolhas e, assim, mantenham-se distribuídas também no nanocompósito [104]. Dessa forma, as metodologias assistidas por solvente são de elevada relevância para a produção de nanocompósitos com propriedades melhoradas.

São reportados uso de solventes como água [103], acetona [14], [112], etanol [113], isopropanol [25] e THF [114] para o preparo de suspensões de GO. O uso de solventes não aquosos e voláteis é promissor, pois a presença de água nas resinas epóxi pode dificultar a incorporação completa do GO. Ainda, a remoção das moléculas de água deve ser eficiente, uma vez que afeta negativamente o grau e reticulação e o desempenho mecânico dos nanocompósitos produzidos [25]. Prusty e colaboradores [14] prepararam uma suspensão de GO em acetona a partir de 0,2 g de GO e 150 mL do solvente, que foram mantidos durante 30 min em ultrassom de banho com agitação mecânica de 1000 rpm. A suspensão obtida foi adicionada a 100 g de resina epóxi. A mistura foi aquecida a 70°C e agitada até a evaporação total da acetona. Em seguida, o sistema foi mantido em ultrassom de banho por 1 h. O processo de cura ocorreu durante 18 h sob vácuo. Os autores reportaram aumento de 13% de resistência à flexão do nanocompósito produzido em relação ao epóxi puro. Wang e colaboradores [112] também prepararam uma suspensão de GO em acetona para preparo de nanocompósitos com DGEBA. A suspensão com 1 g L<sup>-1</sup>

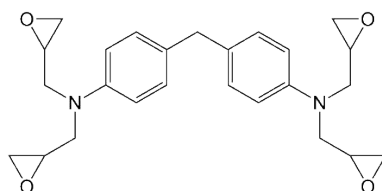
foi obtida após 30 min de sonicação. Em seguida, foi adicionada ao DGEBA e o sistema mantido sob agitação magnética a 80°C durante 1 h. O solvente foi removido em etapa subsequente de 12 h em estufa sob vácuo a 80°C. Foi reportado um aumento de aproximadamente 75% da resistência à fratura por tração com a adição de 0,1% em massa de GO.

Bansal e colaboradores [20] adicionaram uma suspensão de GO em acetona com 1 g L<sup>-1</sup> a uma resina epóxi (bisfenol A). A mistura foi agitada a 400 rpm e posteriormente mantida sob repouso durante 4 h. Não foi observada separação de fase e, assim, a mistura foi aquecida a 70°C ao longo de 3 h para evaporação completa do solvente. A partir dos resultados de nanoindentação, os autores reportaram aumentos do módulo elasticidade, da resistência à fratura e da dureza, na faixa de concentração de GO avaliada (0,25% - 1,5% m/m). Segundo os autores, o nanocompósito contendo 1% m/m apresentou desempenho superior aos demais.

Surnova e colaboradores [25] dispersaram o GO em água (2% m/m) e seguiu-se com uma troca de solvente. O GO foi transferido para isopropanol por um procedimento em 6 etapas consecutivas de centrifugação, descarte do sobrenadante (aquoso) e adição de isopropanol. Ao final do processo obteve-se um gel com 2,36% m/m de GO, que foi fracionado em diferentes proporções para diluição com isopropanol em ultrassom de banho. As suspensões foram adicionadas ao DGEBA e tratadas em ultrassom de banho por 30 min. Após essa etapa foi observada a separação de fases do sistema, realizada a remoção do álcool do sobrenadante e a mistura resina epóxi/GO foi mantida sob agitação durante 18 h a 80°C para remover completamente o solvente. Foram produzidos nanocompósitos com diferentes concentrações de GO (0,05% - 0,6% m/m). Os autores observaram que o GO acelerou a reticulação da resina na presença de agente de cura, sendo este efeito mais significativo em concentrações superiores, tais como, 0,4% e 0,6% m/m. O nanocompósito contendo 0,2% m/m apresentou módulo de armazenamento 25% superior ao da referência. Os autores relacionam o elevado desempenho obtido ao alto grau de dispersão do GO no epóxi e à formação ligações covalentes entre as nanofolhas e a matriz.

Fan e colaboradores [115] funcionalizaram covalentemente o GO com diferentes resinas epóxi por processos catalisados por trifetilfosfina ao longo de 24 h a 100°C sob agitação em DMF. Os diferentes GOs obtidos foram dispersos em mistura acetona/etanol e incorporados em resina epóxi pré solubilizada em acetona. A incorporação ocorreu sob agitação mecânica *overnight*. Grande parte do solvente foi removida por roto-evaporação, em seguida, *masterbatches* com 0,6% m/m de GO foram processados em moinho de três rolos. A diluição para concentrações entre 0,1% e 0,5% m/m ocorreu de forma simultânea à adição do agente de cura nos sistemas. As amostras foram submetidas a 20 ciclos térmicos de imersão em nitrogênio líquido (5 min) seguido e aquecimento em estufa a 35°C (5 min). Os autores reportaram que melhores propriedades mecânicas em relação às demais amostras foram alcançadas para as formulações com 0,3% m/m do GO funcionalizado, com aumentos de 17,8% e 27,7% de resistência à tração e alongamento na ruptura, respectivamente.

Processos de transferência do GO entre fases são descritos para obtenção de nanocompósitos de matriz epóxi. Inicialmente, o GO suspenso em solvente é transferido para resina epóxi gerando a separação de duas fases, uma rica em solvente e outra rica de mistura resina/GO, mas geralmente envolvem interações entre o GO e grupos amina presentes no sistema [28], [103]. Tian e colaboradores [28] utilizaram 4,4'-metileno-bis (N, N-diglicidilanilina), (tetraglicidil-4, 4'-metileno dianilina – TGDDM), resina epóxi cuja estrutura está representada na Figura 6 para obter nanocompósitos GO/epóxi por esse processo.



**Figura 6:** Estrutura química da resina epóxi utilizada por Tian e colaboradores [28].

Os autores prepararam uma suspensão de GO em água com  $5 \text{ g L}^{-1}$  de concentração, e adicionaram 400 mL desta suspensão à resina aquecida à  $60^\circ\text{C}$ . O sistema foi agitado por 10 min, e durante esse processo o GO foi transferido para a resina, e a água sobrenadante foi removida por decantação. A umidade da mistura resina/GO foi removida por roto-evaporação à  $60^\circ\text{C}$  sob vácuo. O *masterbatch* preparado com 2% m/m de GO foi diluído com TGDDM para concentrações entre 0,1% e 0,5% m/m. Os nanocompósitos foram curados e parte da mistura GO/TGDDM foi lavada com acetona e analisada por FTIR e XPS. A partir dos resultados das análises do GO/TGDDM os autores propuseram a formação de interações  $\text{N}^+\text{C}^-$  entre a resina e as nanofolhas como justificativa para a transferência de fase do GO. Com o estudo da cinética de cura os autores concluíram que os grupos hidroxila do GO participam das reações de cura após a adição do endurecedor, o que contribuiu para os resultados de ganho de propriedades mecânicas. Para a formulação com 0,2% m/m foram relatados aumentos de 9,8%, 15% e 6% de resistência à tração, flexão e módulo de flexão, respectivamente.

Os processos assistidos por solvente são promissores, pois diminuem as interações superficiais nanopartícula-nanopartícula e podem viabilizar o aumento das interações nanofase-matriz polimérica. Entretanto, do ponto de vista de viabilidade econômica e operacional, o uso de grandes volumes de solvente é uma das principais desvantagens. Desse modo, em trabalho anterior do grupo de pesquisa foi desenvolvido um método de processamento via transferência de fase de GO para resina epóxi em sistema sem presença de grupos amina [116], que foi utilizado neste trabalho e será detalhado na sessão experimental.

## 2.5 Formação de ligações químicas com óxido de grafeno em nanocompósitos poliméricos

Alguns trabalhos sobre nanocompósitos poliméricos atribuem ao GO a capacidade de participar das reações de polimerização e estabelecer ligações covalentes com a matriz [25], [117]. Ha e Elission publicaram uma revisão bibliográfica em 2018 [117], na qual organizaram artigos que reportam o estudo da formação de ligações covalentes de nanomateriais como o GO em nanocompósitos de matriz polimérica. Os artigos são classificados entre a participação direta dos grupos funcionais oxigenados ligados à superfície do GO, e a ligação de grupos funcionais distintos, que são adicionados ao GO em etapa prévia a de incorporação nos monômeros.

A adição de grupos funcionais à superfície do GO é uma estratégia aplicada para modificar suas propriedades, além de aumentar seu grau de dispersão, e é reportada em estudos de diversas áreas, como de elaboração de dispositivos para liberação controlada de fármacos [118], sensores [119] e nanocompósitos [89]. A diversidade de grupos funcionais que podem ser utilizados nessa metodologia aumenta as possibilidades de ligações formadas, e pode elevar a compatibilidade da interface entre a nanofase e a matriz. A modificação pode ocorrer por diferentes mecanismos, como, ligações covalentes, interações interfaciais (ligações de hidrogênio, coordenação ou interações  $\pi-\pi$ ) [117], [120].

Para modificação de propriedades mecânicas em polímeros, foram reportados trabalhos envolvendo a funcionalização do GO com silanos [121], aminas [122], e unidades monoméricas, tais como DGEBA [123], [124] e ácido láctico [93], [115]; como forma de aprimorar a interface entre as fases dos nanocompósitos e facilitar a transferência de tensão pelo material. Apesar dos procedimentos de funcionalização e posterior processamento dos compósitos serem aplicáveis, é importante garantir que as condições experimentais sejam ideais para que o nanomaterial participe da formação de ligações covalentes durante a polimerização.

Zang e colaboradores [121] reportaram um estudo sobre a funcionalizaram o GO com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES) à 70°C sob atmosfera de nitrogênio. O

nanomaterial foi disperso em clorofórmio e incorporado ao poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Foi observado um aumento de 72% do módulo de elasticidade, associado ao comportamento do nanomaterial como reforço físico. Apesar de exibir um aumento expressivo, os autores consideram que o valor alcançado corresponde a 8% do aumento previsto por cálculos teóricos. Além disso, os nanocompósitos preparados sem agente de cura não se solidificaram. Ao comparar os nanocompósitos produzidos com e sem agente de reticulação os pesquisadores concluíram que o GO-APTES não participou das reações de reticulação no compósito. Uma das hipóteses levantadas pelos autores é que o APTES poderia ter formado ligações inter e intramoleculares com demais grupos hidroxilas na superfície do GO, o que contribuiu para a formação de agregados de GO-APTES na matriz.

Hu e colaboradores [122] estudaram a produção de nanocompósitos com GO funcionalizado e poli-dopamina (PDA-GO), a partir da redução do GO com dopamina à 60°C durante 24 h. O PDA-GO foi incorporado à matriz de epóxi. Os autores observaram por calorimetria diferencial exploratória (DSC) que ocorreu diminuição de até 10°C da temperatura do pico exotérmico, indicando que o GO-PDA pode acelerar a cinética de cura do sistema. Além disso, foi reportado um aumento da entalpia de cura, que pode ser relacionada às reações químicas de reticulação entre os grupos amina do GO-PDA e resina epóxi. Os compósitos estudados foram formulados com iniciadores de cura para resina epóxi, o que dificulta a correlação entre resultados obtidos e a formação de ligações entre a nanofase e a matriz [117].

A funcionalização de GO com ácido láctico (LA) e aplicação como agente de reticulação em matriz de ácido poli-láctico (PLA) foi estudada por Sujana e colaboradores [93]. A funcionalização ocorreu por esterificação entre os grupos carboxílicos (-COOH) do GO e os grupos carbonílicos (-OH) do ácido láctico. O GO foi inicialmente disperso em DMF e mantido a 120°C por 2 h para evaporação completa de água. Posteriormente, a adição de excesso de cloreto de tionila (SOCl<sub>2</sub>) sob refluxo a 70°C durante 24 h converteu os grupos -COOH em cloreto de acila (-COCl). O GO modificado foi purificado em clorofórmio durante 1 h a 70°C e a reação com LA ocorreu sob refluxo, a 140°C por 24 h sob agitação magnética. O GO-LA foi utilizado como agente de reticulação na reação de policondensação do PLA.

Resultados de FTIR e XPS foram utilizados pelos autores para comprovar a participação do material funcionalizado na reticulação. O nanocompósito apresentou módulo de compressão nove vezes maior que o polímero puro, e 7 vezes superior ao nanocompósito GO-PLA, sem funcionalização do GO.

Como exposto, a funcionalização do GO é uma alternativa atrativa para estudar diferentes materiais e possibilidades de melhoria de propriedades por meio da formação de ligações covalentes nas interfaces da fase matriz e fase dispersa nos nanocompósitos. Entretanto, etapas de funcionalização tendem a ser dispendiosas, além de serem relatados usos de solventes e reagentes nocivos aos usuários e ao meio ambiente. Como apresentado por Ha e Elission [117], outros trabalhos abordam metodologias mais diretas, com foco em reações a partir dos grupos funcionais intrínsecos do GO. A reticulação de precursores poliméricos com GO durante a polimerização pode ocorrer com os grupos hidroxila, epóxi, e ácidos carboxílicos, presentes na superfície do GO.

Shi e colaboradores [125] propuseram a esterificação entre hidroxilas do GO e os grupos anidridos de um copolímero em bloco constituído de estireno-etileno-butileno-estireno enxertado com anidrido maleico no bloco etileno/butileno (SEBS-g MA). A esterificação foi proposta com base em espectros de FTIR, pela banda de estiramento de ligações C=O de grupos anidridos, e para algumas amostras a presença dessa banda foi associada à polimerização incompleta. É notável que o GO apresenta reatividade com precursores poliméricos, e que por isso pode participar de processos de reticulação de resinas epóxi.

A funcionalização de GO com DGEBA (DGEBA-f-GO) já foi estudada pelo grupo de pesquisa de Punetha [123], [124] como alternativa para aplicação em nanocompósitos com memória de forma a base de poliuretano/epóxi com propriedades fototérmicas. A funcionalização foi reportada sob diferentes condições, mas em geral a metodologia envolve um pré-tratamento do GO em i) meio ácido [124], ou ii) básico [123] acrescido de uma etapa de carboxilação do GO. E etapa de reação GO-DGEBA foi conduzida a partir da mistura de 500 mg de GO com 5 g de DGEBA (0,1% m/m) em DFM que, após agitação mecânica durante algumas horas,



foi catalisada pela adição de ~ 0,5 % m/m de trifenilfosfina. O sistema foi mantido sob agitação à 100°C ao longo de 24 h. Em seguida, o material funcionalizado foi lavado com dimetilsulfóxido e excessivamente com acetona, para remoção do DGEBA não ligado ao GO. Alterações nos espectros de FTIR das amostras de DGEBA-f-GO em relação ao GO comprovaram a funcionalização covalente do GO com DGEBA. Nos estudos, os nanocompósitos com matriz de poliuretano apresentam respostas de fototérmicas mais rápidas que o material não funcionalizado e o puro, além de exibirem melhores propriedades mecânicas, associadas ao maior grau de reticulação promovido pelas estruturas reticuladas de GO-f-DGEBA.

Alguns trabalhos consideram os anéis epóxi, os grupos carboxílicos, e os elétrons livres nos defeitos das bordas do GO, como sítios ativos, além dos grupos hidroxila, que podem atuar como catalisadores ou reagir diretamente na presença de agentes de cura aminados. Assim, os grupos funcionais do GO participam das ligações covalentes que formam a rede polimérica obtida, mas a iniciação da reticulação é associada aos grupos nitrogenados dos endurecedores [25], [28], [126]. A presença de radicais na estrutura do GO é reportada em alguns trabalhos como responsável pela capacidade do GO atuar como iniciador da polimerização em nanocompósitos [127], [128].

De forma geral, a formação de ligações covalentes entre o GO e precursores poliméricos é destacada como vantagem de performance dos materiais produzidos, que possibilita a produção de materiais mecanicamente mais robustos e com resistência a temperaturas superiores, uma vez que será necessária maior energia para a quebra das ligações covalentes. A ligação direta aos grupos funcionais do GO é associada a monômeros, precursores de polímeros como polietilenoimina, polialilamina, trietileno tetramina, epóxi, entre outros. Contudo, desde que sejam utilizados monômeros com funcionalizações compatíveis, e as condições de processamento sejam bem definidas, existem diversos sistemas a serem propostos estudados. Ha e Elission [117] mencionam que se processados corretamente, esses materiais podem resultar em nanocompósitos com nanofases altamente dispersas, resultando em melhoria de propriedades atrativas para aplicações práticas.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo geral**

O presente trabalho de mestrado teve como objetivo a investigação das interações estabelecidas entre o óxido de grafeno e o DGEBA em nanocompósitos, produzidos a partir de um concentrado obtido por transferência de fase, sem adição de endurecedor.

### **3.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Produzir e caracterizar o GO suspenso em etanol;
- Produzir um concentrado de GO em resina epóxi com 1,5% m/m pelo processo de transferência de fase a partir da suspensão em etanol;
- Diluir o concentrado com resina epóxi pura e obter nanocompósitos com concentrações de 0,25%, 0,50% e 0,75% m/m;
- Determinar o grau de reticulação dos nanocompósitos sem adição de endurecedor após envelhecimento por extração Soxhlet;
- Avaliar a estrutura e as propriedades dos nanocompósitos;
- Avaliar as modificações reológicas causadas pela evolução da reticulação e das interações com a segunda camada ao longo do envelhecimento por medidas reológicas;
- Correlacionar o nível de dispersão da nanocarga na matriz polimérica e os efeitos da reticulação parcial e das interações com a matriz nas propriedades dos nanocompósitos.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Foram utilizados flocos de grafite natural fornecidos pela Companhia Brasileira de Grafite (CBG), ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) P.A. ASC Fmaia (95,0 – 98,0%), permanganato de potássio ( $KMnO_4$ ) P.A. ACS Fmaia (100%), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) P.A. CRQ (> 35%), ácido clorídrico (HCl) P.A. ACS Anidrol (36,5 – 38,0%) e álcool etílico ( $CH_3CH_2OH$ ) absoluto Emfal (99,3 INPM) para o preparo da suspensão de GO em etanol.

Os nanocompósitos foram produzidos utilizando a resina epóxi à base de DGEBA PIPEFIX® (Novatec Ldt., Rio de Janeiro, Brasil).

Para a extração soxhlet foram utilizados papeis de filtro (Quality) com porosidade média 14  $\mu m$  e acetona ( $C_3H_6O$ ) P.A. ACS Êxodo (> 99,5%).

### 4.2 Síntese do óxido de grafeno

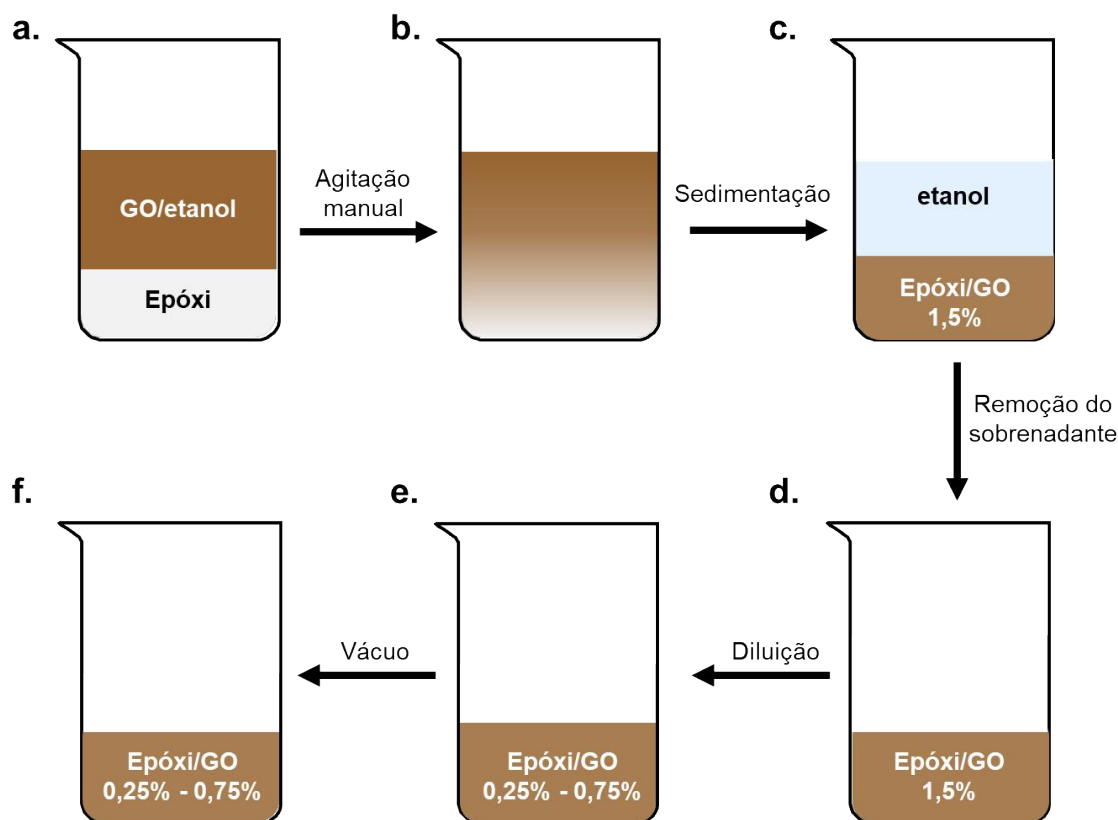
O GO foi produzido pelo processo de Hummers modificado [129], que compreende a incorporação do grafite natural com ácido sulfúrico e permanganato de potássio, em proporções de aproximadamente 16 mL e 2 g para 1 g de grafite, respectivamente. A oxidação foi assistida por ultrassom de banho, em seguida o sistema foi diluído em água deionizada e adicionou-se 16 mL peróxido de hidrogênio para cada 1 g de grafite. A lavagem do GrO com água deionizada ocorreu em sequência, até que o resíduo da lavagem atingisse pH=7. Foi adicionado etanol ao GrO úmido, e seguiu-se com a esfoliação em ultrassom de banho. A suspensão de GO foi obtida no sobrenadante, separado por centrifugação.

Foi seca uma alíquota de 20 mL da suspensão em estufa sob vácuo à 45°C, e, a partir da massa de material seco foi determinada a concentração da suspensão, de 8 g L<sup>-1</sup>. O GO seco foi caracterizado por espectroscopias FTIR e Raman, e TG. O GO em suspensão de GO foi caracterizado por espalhamento eletroforético da luz

(ELS), MET e microscopia de força atômica (MFA).

### 4.3 Preparo dos nanocompósitos

Os nanocompósitos estudados foram produzidos de acordo com a metodologia de transferência de fase desenvolvida em trabalho anterior [116], que foi esquematizada na Figura 7, e algumas fotografias digitais são apresentadas no Apêndice A. A metodologia se baseia na obtenção de um concentrado com 1,5% m/m de GO (epóxi/GO 1,5%), e posterior diluição com resina epóxi para as concentrações de investigação. O epóxi/GO contendo 1,5% em massa foi preparado pela adição da suspensão de GO em etanol na resina epóxi. Visualmente foram formadas duas fases, como ilustrado na Figura 7.a, com a resina epóxi permanecendo na fase inferior e a suspensão de GO na fase superior. Em seguida, o sistema foi misturado com bastão de vidro (Figura 7.b) e as interações entre o GO e o DGEBA prevaleceram frente às interações GO-GO e GO-etanol, que promoveram a transferência do GO para a fase superior. Após ser mantido sob repouso, foram observadas duas novas fases, a superior constituída de etanol e na inferior a mistura epóxi/GO (Figura 7.c). O solvente presente no sobrenadante foi removido, obtendo-se o epóxi/GO 1,5% (Figura 7.d) que foi dividido em diferentes alíquotas que foram diluídas com a resina epóxi pura. Os nanocompósitos foram produzidos nas concentrações de 0,25%, 0,50% e 0,75% m/m (Figura 7.e). A remoção do solvente residual foi realizada sob vácuo de 0,5 bar e temperatura de 25°C até que a massa, medida por balança semi-analítica, se manteve constante (Figura 7.f).

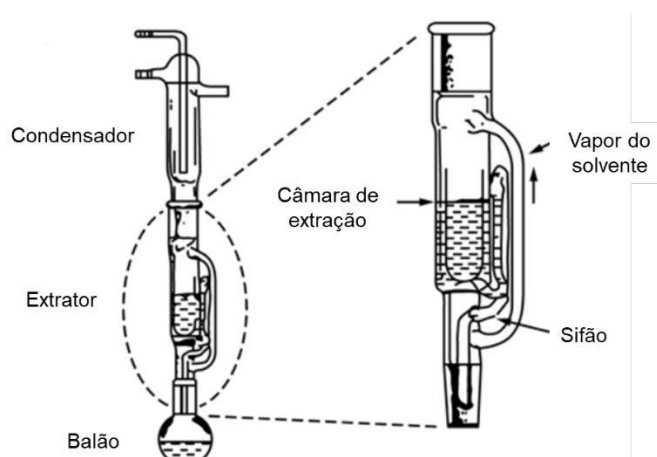


**Figura 7:** Esquema da metodologia de incorporação de GO em resina epóxi, a partir da suspensão de GO em etanol: (a) incorporação em resina epóxi por agitação manual (b), sedimentação, (c) formação de duas fases, com o solvente no sobrenadante, (d) remoção do sobrenadante, (e) diluição com a resina pura, e (f) remoção do solvente residual sob vácuo. Elaborado pela autora.

A composição final dos nanocompósitos foi obtida após o tratamento sob vácuo. Após esta etapa não houve adição de agente endurecedor, nem exposição à fonte de calor. As formulações foram analisadas pela técnica de reometria após o preparo, ao longo dos primeiros dias de armazenamento. Um estudo reológico após os 190 dias de envelhecimento foi realizado para avaliar as mudanças de comportamento do nanocompósito com 0,50% m/m em relação ao início do envelhecimento e à resina pura. Após 190 dias as formulações também foram analisadas por TG e foi realizada a extração Soxhlet dos nanocompósitos. As amostras armazenadas durante 190 dias também são referidas como amostras envelhecidas.

### 4.3.1 Determinação do grau de reticulação por extração Soxhlet

A extração Soxhlet foi utilizada para determinar o grau de reticulação das amostras envelhecidas a partir da fração insolúvel, como indicado pelas normas ASTM C613 – 19 [130] e ASTM D2765 – 16 [131]. O conjunto de vidrarias utilizado nos experimentos está representado na Figura 8. O solvente foi adicionado ao balão, enquanto a amostra foi envolvida em papel de filtro e inserida na câmara de extração.



**Figura 8:** Esquema da montagem para extração Soxhlet. Adaptado [130].

Foram adicionados 350 mL de acetona no balão, que foi mantido a 70°C em banho de glicerina. Mediram-se 5 g de amostra em papel de filtro, que foi adicionado à câmara de extração. A extração foi conduzida ao longo de 72 h sob refluxo do solvente. Ao final da extração o papel de filtro e o conteúdo remanescente foram secos em estufa a 40°C. As medidas de massa do papel de filtro ( $m_p$ ), da amostra ( $m_a$ ) e do sistema final papel + amostra ( $m_{a+p}$ ) foram aferidas em balança analítica e temperatura controlada. O grau de reticulação foi determinado a partir da Equação 3:

$$\%_{\text{reticulação}} = \frac{(m_{a+p} - m_p)}{m_a} \cdot 100 \quad (3)$$

Os sólidos retidos no papel de filtro, ou seja, as frações reticuladas, foram caracterizadas por FTIR para análise comparativa dos grupos funcionais presentes.

## 4.4 Caracterizações

### Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia das nanofolhas de GO suspensas em etanol foi analisada por MET sob vácuo em um microscópio TECNAI G2-20 com feixe de elétrons de 200 kV no Centro de Microscopia da UFMG. A suspensão de GO foi diluída em etanol, tratada por 5 min em ultrassom de banho e gotejada em grade de cobre revestida com carbono de 200 mesh.

### Microscopia de Força Atômica

Análises complementares de morfologia e avaliação do perfil topográfico do GO foram realizadas por AFM da suspensão de GO diluída em etanol depositada em mica. Foi utilizado o microscópio MFP-3D-SA (Asylum Research) do Centro de Microscopia da UFMG.

### Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das frações reticuladas dos nanocompósitos obtidas por extração Soxhlet e recobertas com filme de carbono (15 nm) foi observada por MEV em um Quanta 3D FEG (Tecnai), no Centro de Microscopia da UFMG.

### Potencial Zeta

O potencial Zeta ( $\zeta$ ) de uma suspensão de GO em etanol a  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  foi determinado por média de 5 medidas de espalhamento de luz eletroforético (ELS) coletadas com ângulo de detecção de  $173^\circ$  a  $25^\circ\text{C}$  em um analisador de partículas Litesizer 500 (Anton Paar). A suspensão analisada foi diluída com etanol a partir da suspensão obtida a  $8 \text{ g L}^{-1}$ , sonicada em ultrassom de banho por 10 min e adicionada a uma cubeta Univette.

### Espectroscopia Raman

O espectro de espalhamento Raman do GO seco foi obtido a partir de 6 regiões da amostra com laser de excitação de 457 nm e potência de 1 mW, no microscópio Raman Confocal Alpha300 R (WiTec) em 6 regiões da amostra.

### Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

Análises de FTIR no modo de refletância atenuada (ATR, do inglês *Attenuated Total Reflectance*) foram empregadas para avaliar o GO, a resina epóxi e as frações reticuladas dos nanocompósitos obtidas por extração. Os espectros vibracionais foram adquiridos em um espectrômetro Perkin Elmer FTIR Frontier no modo de refletância total atenuada (ATR), com 32 varreduras de  $4\text{ cm}^{-1}$  de resolução na faixa de comprimentos de onda entre  $650$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

### Análises termogravimétricas

A degradação térmica do GO, da resina epóxi e dos nanocompósitos envelhecidos foi analisada por TG em atmosfera de ar sintético a  $20\text{ mL min}^{-1}$  com razão de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  da temperatura ambiente até  $800^\circ\text{C}$  em um analisador termogravimétrico TGA Q500 (TA Instruments).

### Análises reológicas

A caracterização por reometria foi realizada em um reômetro de tensão controlada MCR 302 (Anton Paar). Durante as medições temperatura foi mantida constante à  $25^\circ\text{C}$  por uma unidade de controle de temperatura *Peltier*.

### Fluxo rotacional

A resina epóxi pura e os nanocompósitos foram caracterizados por medidas reológicas em fluxo rotacional no primeiro dia de envelhecimento e após 28 dias. O nanocompósito com 0,50% m/m e a resina pura tiveram seu comportamento reológico avaliado ao longo de 90 dias com medições periódicas com maior frequência nos primeiros 28 dias. Para essas medias foi utilizada a geometria na configuração cone-placa, com diâmetro de 25 mm e ângulo do cone de  $1^\circ$  e gap de



0,05 mm foi mantido entre as placas.

### Fluxo oscilatório

A resina epóxi pura e o nanocompósito epóxi/GO 0,50% m/m, recém preparado e envelhecido, foram analisados por medições de reológica em fluxo oscilatório. Foi utilizada geometria na configuração de placas paralelas de aço inoxidável com diâmetro de 25 mm e gap de 1 mm entre as placas. Para determinação da região viscoelástica linear das amostras de nanocompósito e da resina epóxi pura foram realizados testes de varredura de deformação de cisalhamento na faixa de 0,1% a 50% em frequências angulares constantes de 0,1, 10 e 100 rad s<sup>-1</sup>. Em seguida, foram realizados ensaios no regime de viscoelasticidade linear (RVEL), em que foram aferidos os módulos dinâmicos de armazenamento e de perda foram medidos em função da frequência angular entre 0,01 e 100 s<sup>-1</sup> sob deformação de cisalhamento constante entre 0,05% e 1%, de acordo com a faixa da região de viscoelasticidade linear determinada.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações do GO e dos nanocompósitos serão apresentadas e discutidas nos tópicos a seguir.

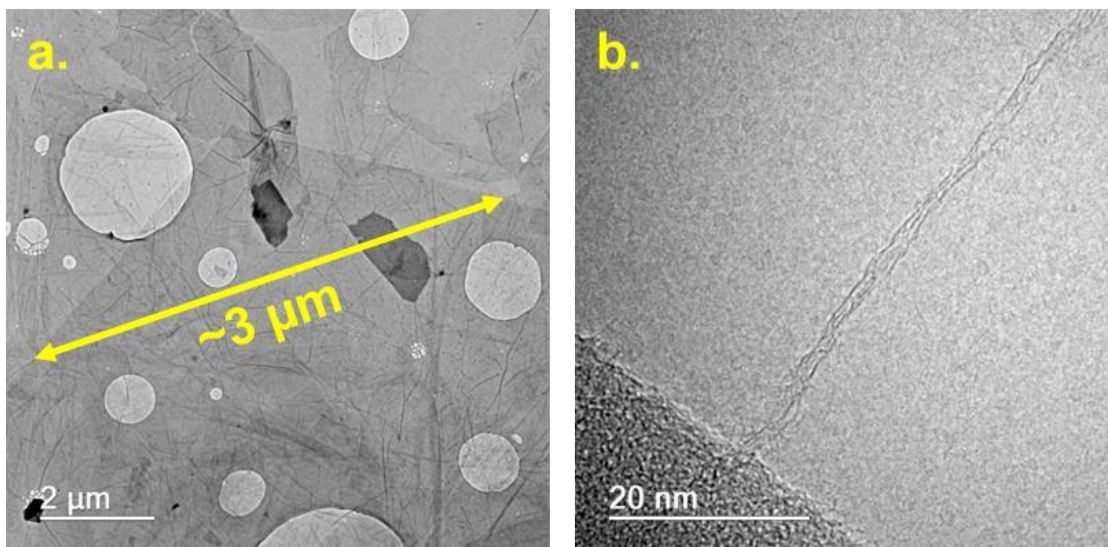
### 5.1 Caracterização do GO

As propriedades morfológicas e físico-químicas do GO produzido foram estudadas por técnicas de microscopias, espectroscopias, TG e espalhamento dinâmico da luz.

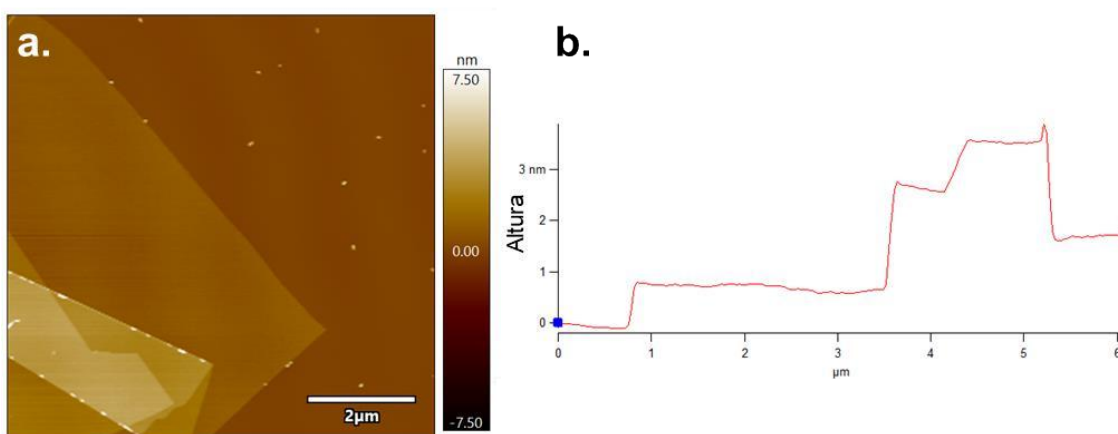
#### Análises morfológicas do GO

A morfologia do GO foi analisada por MET e MFA, geralmente empregadas na caracterização de materiais semelhantes ao grafeno [47]. A Figura 9 mostra micrografias representativas do GO produzido por oxidação do grafite e esfoliação em etanol. Na Figura 9.a é apresentada uma micrografia com barra de escala de 2  $\mu\text{m}$  e pode-se observar a presença de nanofolhas com área lateral da ordem de micrômetros, como indicado pela seta. As nanofolhas apresentam algumas rugas finas, e, em geral o baixo contraste observado é indicativo da presença de poucas camadas de átomos empilhadas. A Figura 9.b foi obtida em alta resolução, e é observada uma região de “dobra” das nanofolhas, com indicativo da presença de duas camadas atômicas.

Na Figura 10 é apresentada uma micrografia representativa do GO obtida por MFA (Figura 10.a) e seu respectivo perfil topográfico (Figura 10.b), com escala em nanômetros correspondente ao eixo z, em micrômetros associada ao plano x-y. Na Figura 10.a observa-se uma nanofolha dobrada em algumas camadas. O perfil topográfico (Figura 10.b) indica que a região mais clara da Figura 10.a tem altura de cerca de 3 nm, enquanto a borda da nanofolha possui altura de  $\sim 1$  nm, e corresponde a uma camada atômica depositada sob a mica.



**Figura 9:** Micrografias de MET do GO esfoliado em etanol com barras de escala de 2  $\mu\text{m}$  (a) e de 20 nm (b).

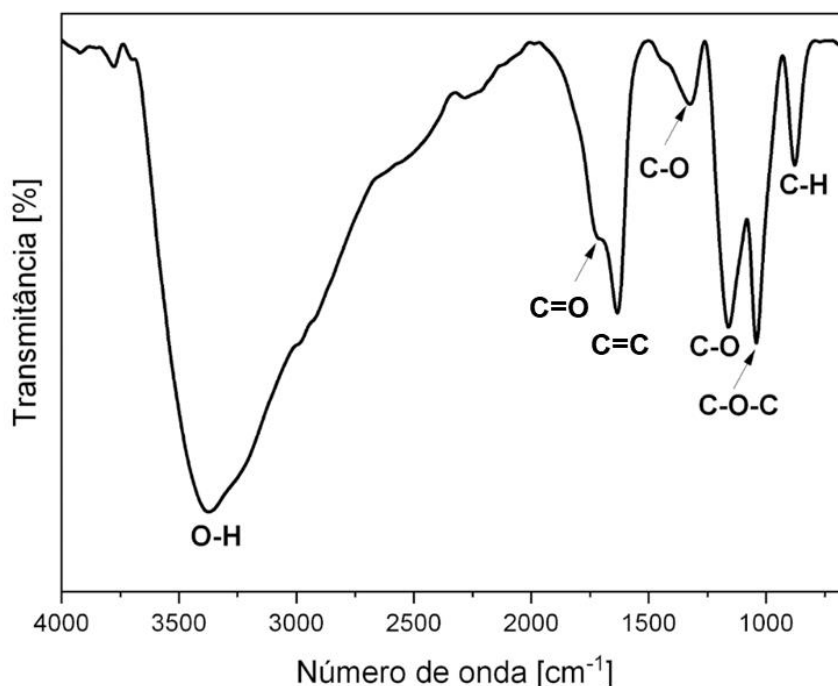


**Figura 10:** Micrografia (a) e perfil topográfico (b) do GO esfoliado em etanol depositado sob mica.

As análises morfológicas comprovam a obtenção de nanofolhas com poucas camadas, altamente esfoliadas em etanol, o que indica a eficiência da esfoliação no solvente proposto e da separação por centrifugação da fração não esfoliada.

### Análises espectroscópicas

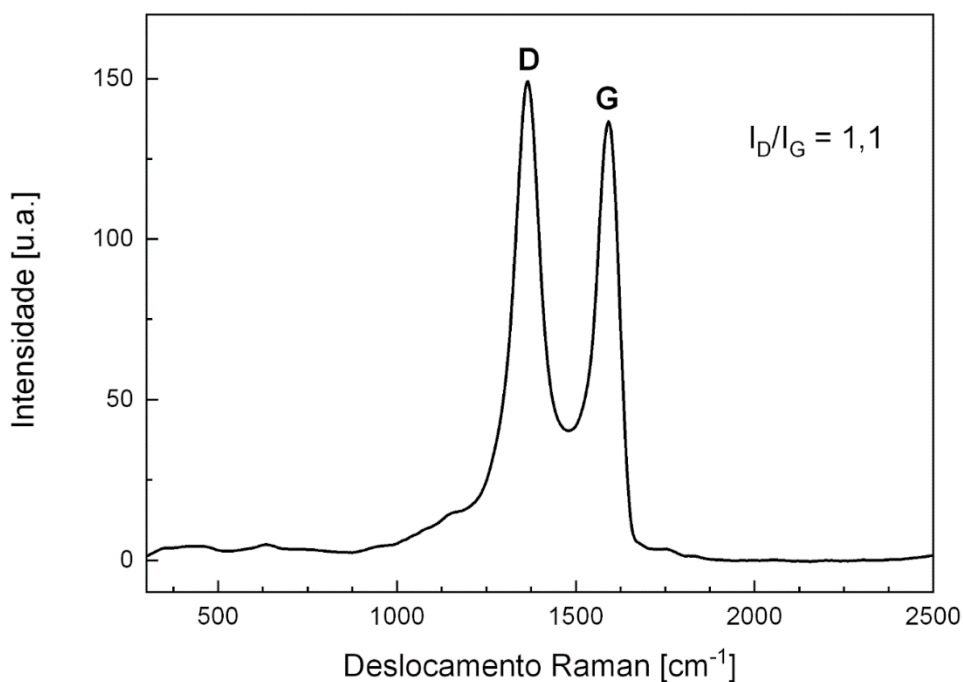
O GO foi caracterizado por técnicas espectroscópicas para elucidação das ligações químicas e da presença de defeitos estruturais das nanofolhas, provenientes da inserção de grupos funcionais na etapa de oxidação do grafite. Espectros de FTIR indicam a absorção de radiação eletromagnética na região entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , faixa energética que corresponde às frequências vibracionais de ligações com momento dipolar oscilante [132]. Sendo uma técnica útil para verificação da presença de grupos funcionais em estruturas carbônicas, já que estas ligações tipicamente apresentam momento de dipolo oscilante. A Figura 11 apresenta o espectro de FTIR-ATR do GO. É observada uma banda alargada entre 3680 e 2500  $\text{cm}^{-1}$  com absorção máxima em  $\sim 3390 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento de ligações O–H, que podem ser atribuídas a presença de hidroxilas, grupos carboxílicos, além de moléculas de etanol e água adsorvidas na amostra. Nessa região também podem estar sobrepostas absorções do estiramento de ligações C–H [7], [47], que também ocorre em 878  $\text{cm}^{-1}$ , sem sobreposição, como pode ser observado na Figura 11. A oxidação do GO é confirmada pela presença da banda com absorção máxima em 1721  $\text{cm}^{-1}$ , característica do alongamento da ligação C=O, de grupos carbonílicos e/ou carboxílicos presentes na estrutura [133]. Ainda, a presença das bandas em 1330  $\text{cm}^{-1}$  e 1045  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao alongamento das ligações de grupos epóxi, C–O e C–O–C, em amostras de GO [47], [134]. O alongamento da ligação C–O de álcoois é observado pela banda com absorção máxima em 1165  $\text{cm}^{-1}$ . O estiramento da ligação C=C é observado na banda com máxima absorção em 1635  $\text{cm}^{-1}$ , e correspondem às ligações preservadas no plano grafítico [135].



**Figura 11:** Espectro de FITR-ATR do GO obtido por esfoliação em etanol.

Na espectroscopia Raman a amostra é incidida por um feixe monocromático que interage com a densidade de elétrons polarizáveis da amostra e a radiação emitida a partir dessa interação é detectada. Essa é uma técnica frequentemente empregada para caracterização de nanomateriais de carbono [76], [136]. Os espectros de espalhamento Raman de materiais de carbonosos exibem duas bandas características, localizadas entre 100 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  quando o feixe incidente utilizado emite radiação na faixa do espectro visível-infravermelho. Essas bandas são associadas às ligações entre os átomos de carbono com diferentes hibridizações. Em materiais com estruturas grafíticas são típicas as bandas D (entre 1200 e 1400  $\text{cm}^{-1}$ ) e G (entre 1500 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ ). A banda G corresponde ao estiramento de ligações C=C de átomos de carbono  $\text{sp}^2$  na estrutura de anéis hexagonais. A banda D, é relacionada ao espalhamento de energia pelas regiões de defeitos estruturais, que no caso do GO surgem do processo de oxidação [136], [137], além dos defeitos intrínsecos do grafite. A razão entre as intensidades das bandas D ( $I_D$ ) e G ( $I_G$ ) geralmente é utilizada para correlação da presença de defeitos em relação aos campos cristalinos da estrutura.

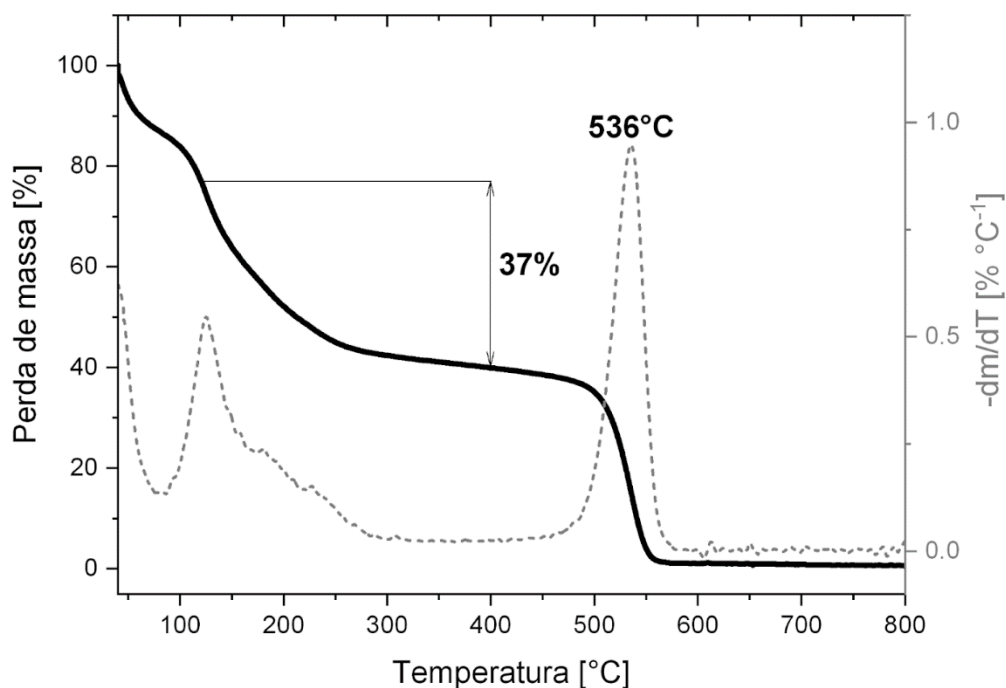
Na Figura 12 é apresentado o espectro de espalhamento Raman do GO obtido por esfoliação em etanol e a razão  $I_D/I_G$  correspondente. A relação  $I_D/I_G = 1,1$  é uma evidência da modificação estrutural do grafite causada pela introdução de grupos funcionais oxigenados, que foram identificados por FTIR, e que promovem a conversão carbonos  $sp^2$  em  $sp^3$  [47], [135], [138]. Dessa forma, os domínios cristalinos dos planos grafiticos tiveram intensidade reduzida em relação aos defeitos da estrutura, o que indica alto grau de oxidação do GO produzido. A determinação quantitativa do grau de oxidação foi realizada por TG, discutida a seguir.



**Figura 12:** Espectro de espalhamento Raman do GO obtido por esfoliação em etanol.

### Termogravimetria e grau de funcionalização

A TG é uma técnica útil na avaliação das mudanças de massa de amostras sob aquecimento controlado. As medidas feitas em atmosfera de ar sintético permitem a avaliação da decomposição termo oxidativa, e no caso do GO fornecem informações a respeito do grau de funcionalização e da temperatura de decomposição térmica. A Figura 13 mostra as curvas de TG e sua derivada em função da temperatura, termogravimetria derivada (DTG). São observadas três regiões principais de eventos de perda de massa. Até 120°C ocorre a redução de 23% da massa inicial da amostra, que está relacionada à evaporação de moléculas de etanol e água adsorvidas entre as nanofolhas [139]. Entre 120°C e 400°C a perda de massa corresponde a 37% da massa da amostra. Nessa faixa de temperatura ocorre a degradação dos grupos oxigenados, iniciada pelos grupos localizados nas bordas das nanofolhas e seguida da degradação dos demais grupos ligados à superfície do GO. A perda de massa nessa faixa de temperatura é então considerada para determinar o grau de oxidação, de 37% para o GO [138]. A degradação completa da estrutura carbonosa ocorre com taxa de degradação máxima a 536°C, facilmente identificada como um máximo na DTG. O elevado grau de oxidação do GO produzido (~40%) é uma característica que pode favorecer a estabilização do GO na suspensão em etanol, além de contribuir para melhor afinidade química das nanofolhas com a resina epóxi e possibilitar a formação de fortes interações de interface, como por ligações de [78], [133], [140].



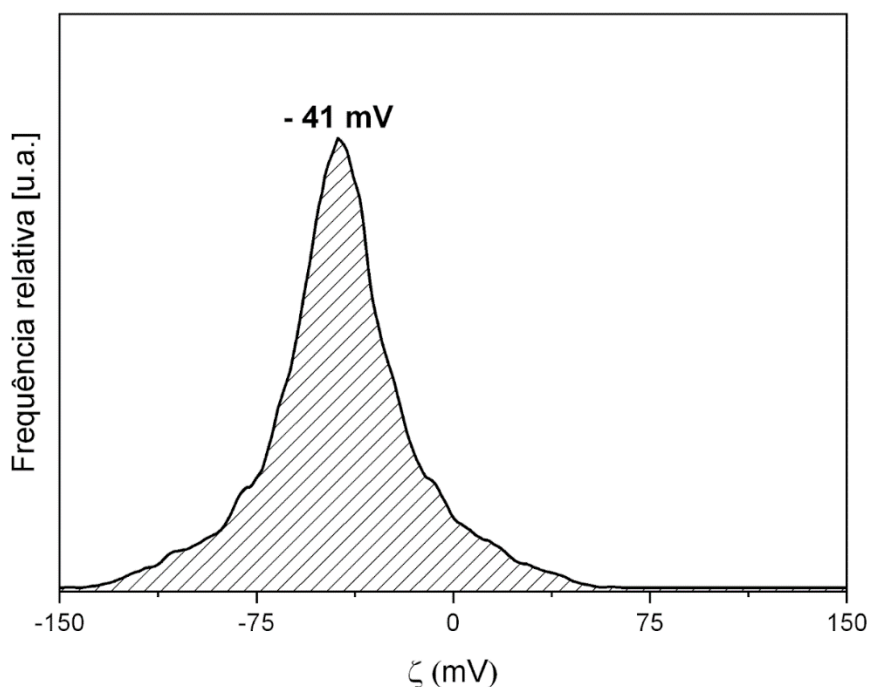
**Figura 13:** Curvas de TG e DTG sob atmosfera de ar sintético do GO obtido em etanol.

#### Avaliação da estabilidade coloidal da suspensão de GO em etanol

Para avaliar a estabilidade coloidal da suspensão de GO em etanol obtida pela esfoliação direta do GrO no solvente, foi utilizada a técnica de espalhamento ELS, que permite a determinação do potencial Zeta ( $\zeta$ ). O  $\zeta$  é uma medida da repulsão de Coulomb estabelecida entre as nanofolhas devido à presença de cargas superficiais, originadas da desprotonação de grupos oxigenados. Nessa técnica, suspensões com  $|\zeta| > 30$  mV mantêm-se estáveis e sem tendência à agregação [73]. A Figura 14 apresenta a curva média de  $\zeta$  obtida pela média de 5 medidas, com uma fotografia a suspensão de GO em etanol com 100 ppm analisada. A curva possui um máximo em  $\zeta = (-42 \pm 1)$  mV. O valor negativo do potencial ocorre pela desprotonação do GO, que confere carga negativa à superfície das nanofolhas [73]. O resultado indica que  $|\zeta| > 30$  mV, portanto o alto grau de oxidação do GO viabiliza a ionização da superfície, que é responsável pela formação de uma repulsão eletrostática que mantêm as nanofolhas dispersas em suspensão [83], [133]. Esse resultado confirma a estabilidade da suspensão de GO em etanol obtida diretamente na etapa de esfoliação do GO.



Min e colaboradores [60] estudaram suspensões de GO e óxido de grafeno reduzido (RGO) em etanol com 200 ppm, e reportaram que alguns dos fatores cruciais para obtenção de suspensões estáveis são o pH do meio e o grau de funcionalização das nanofolhas. As suspensões de GO estudadas pelos autores apresentaram valores de  $\zeta$  fora da faixa de estabilidade coloidal, com  $|\zeta|$  máximo de 25 mV. Dessa forma, ressalta-se que o processo de esfoliação direta do GrO em etanol é uma etapa relevante para a qualidade e estabilidade do GO suspenso em etanol que será aplicado diretamente para formulação dos nanocompósitos.



**Figura 14:** Curva média de distribuição do potencial Zeta da suspensão de GO em etanol a 100 ppm.

Os resultados das caracterizações apresentadas indicam que o processo de esfoliação do GrO em etanol foi eficiente e promoveu a obtenção de uma suspensão concentrada ( $8,0 \text{ g L}^{-1}$ ) de GO com poucas camadas de espessura, área lateral significativamente elevada, comparada à espessura de nm, e altamente estáveis no solvente. O processo de oxidação do grafite produziu um material altamente oxidado, e viabilizou a esfoliação efetiva das nanofolhas. O processo de síntese do GO proposto mostra eficiência na produção de suspensões estáveis de GO com características ideais para aplicação em nanocompósitos de matriz epóxi, além de ser compatível com a produção em maior escala.

## **5.2 Caracterização dos nanocompósitos**

Os nanocompósitos produzidos e a resina epóxi pura foram submetidos a procedimentos de extração Soxhlet após 190 dias de envelhecimento, e as amostras de material reticulado obtidas foram caracterizadas por FTIR e MEV, como será reportado no item 5.2.1. Os efeitos da formação de redes reticuladas de epóxi com GO foram estudados por TG e análises reométricas, cujos resultados serão discutidos no item 5.2.2.

### **5.2.1 Reticulação parcial do epóxi na presença de GO**

Durante o desenvolvimento dos parâmetros de processamento para produção de nanocompósitos a partir da mistura entre a suspensão de GO em etanol com a resina epóxi, como forma de propor um processo sem etapa de secagem da nanocarga, foi observada a elevada viscosificação dos materiais produzidos, principalmente em concentrações superiores a 1% em massa de GO. Assim, o estudo das propriedades físico-químicas foi direcionado para nanocompósitos com concentrações inferiores a 1% m/m (0,25%, 0,50% e 0,75% m/m), em que a evolução do sistema pôde ser mensurada e observada ao longo do tempo. A solidificação foi observada macroscopicamente durante os primeiros 90 dias para o nanocompósito com 0,75% m/m, enquanto os demais também se tornaram cada vez mais resistentes ao escoamento. Assim, as caracterizações realizadas para as amostras produzidas foram direcionadas à investigação da formação de fortes interações entre o GO e a resina epóxi nos nanocompósitos ao longo do envelhecimento, cuja principal hipótese foi a formação de fortes interações, inclusive estabelecimento de ligações covalentes e reticulação da resina com a nanocarga.

### Determinação do grau de reticulação dos nanocompósitos

A separação de uma fração polimérica com ligações covalentes cruzadas pode ser realizada a partir da extração da parcela não reticulada, em que as moléculas não reticuladas são removidas e a rede tridimensional formada pela reticulação se mantém insolúvel [130], [131], [141], [142]. A extração Soxhlet foi utilizada por Xue e colaboradores [141] para determinar o grau de reticulação de vitrímeros de epóxi com lignina. Os autores utilizaram uma mistura 1:1 de etanol com acetona, e reportaram que o aumento da taxa de substituição de lignina no sistema promoveu aumento da densidade de ligações cruzadas na estrutura polimérica. Tan e colaboradores [142] também utilizam um sistema de extração Soxhlet para determinação do conteúdo de gel de blendas poliméricas de DGEBA com óleo de soja epoxidado. Os autores utilizaram acetona como solvente e observaram que o aumento do teor da fração insolúvel é relacionado ao aumento da densidade de reticulação das blendas.

Para o procedimento de extração Soxhlet empregou-se um conjunto específico de vidrarias, apresentado na Figura 8 (página 45), e que possui um mecanismo desenvolvido para extração de moléculas solúveis em diferentes tipos de amostras. Durante o experimento o solvente entra em ebulição no balão e seu vapor acessa a câmara, em que é condensado e envolve completamente a amostra contida no envelope. Quando o volume do solvente condensado atinge a altura do sifão, todo o líquido na câmara escoar para o balão e um novo ciclo de extração é iniciado. Durante a extração o papel de filtro absorve o líquido e impede que a fração sólida seja carregada para o balão. A fração não reticulada é dissolvida pelo solvente e extraída para fora da câmara [143].

Durante os experimentos foi observado que para todas as amostras estudadas o líquido extraído da câmara era incolor. Apenas os nanocompósitos exibiram frações sólidas retidas no papel de filtro, o que indica que a reticulação da resina epóxi durante o envelhecimento ocorreu apenas na presença de GO. Os sólidos retidos apresentaram coloração amarronzada, o que pode indicar que o GO permaneceu majoritariamente na fração sólida. O grau de reticulação foi determinado a partir da variação entre a massa inicial da amostra e a massa final de sólido contida no papel

de filtro, como mostrado na Equação 3 (página 45). A Tabela 1 apresenta os valores médios de grau de reticulação determinados em triplicata para as amostras de nanocompósitos envelhecidas ao longo de 190 dias em condições ambiente e da resina epóxi pura armazenada nas mesmas condições. Os resultados mostram que o procedimento é eficiente na remoção da fração não reticulada, uma vez que a resina pura não apresentou grau de reticulação. Os nanocompósitos apresentaram frações reticuladas mensuráveis, as quais aumentaram com o acréscimo da concentração de nanocarga, chegando a 15,5% de reticulação com teor de 0,75% m/m de GO.

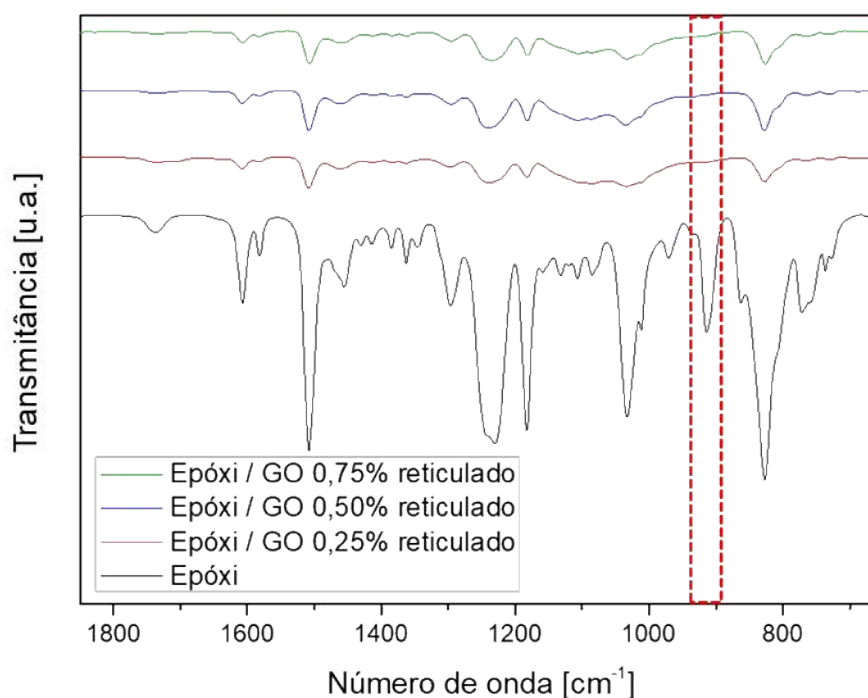
**Tabela 1:** Estimativa do grau de reticulação dos nanocompósitos determinado por extração Soxhlet.

<b>Amostra</b>	<b>Grau de reticulação (%)</b>
Epóxi	0,0 ± 0,1
Epóxi / GO 0,25%	1,7 ± 0,1
Epóxi / GO 0,50%	9,6 ± 0,5
Epóxi / GO 0,75%	15,5 ± 0,6

#### Análise espectroscópica das frações reticuladas

Espectros de das frações sólidas FTIR foram adquiridos e são apresentados na Figura 15, junto ao espectro da resina epóxi pura. A banda com absorção máxima em  $\sim 914 \text{ cm}^{-1}$  observada apenas para a resina epóxi corresponde ao estiramento das ligações epoxídicas C–O–C [144]. A ausência dessa banda nas frações reticuladas indica que ocorreu a abertura dos anéis epóxi possivelmente pela formação de ligações covalentes de reticulação nos nanocompósitos. A análise das frações reticuladas permite confirmar a ausência de ligações dos grupos funcionais epóxi que caracterizam a reticulação de polímeros a base de epóxi, resultados também reportados pelos grupos de pesquisa de Xue [141] e Ho [144]. A banda com absorção máxima em  $1510 \text{ cm}^{-1}$  é característica do esqueleto de anéis benzênicos

que compõe a estrutura do monômero DGEBA e se mantém presente na estrutura dos materiais reticulados [141].



**Figura 15:** Espectro de FTIR da resina epóxi e das frações reticuladas extraídas a partir dos respectivos compósitos com 0,25%, 0,50% e 0,75% m/m de GO por extração Soxhlet.

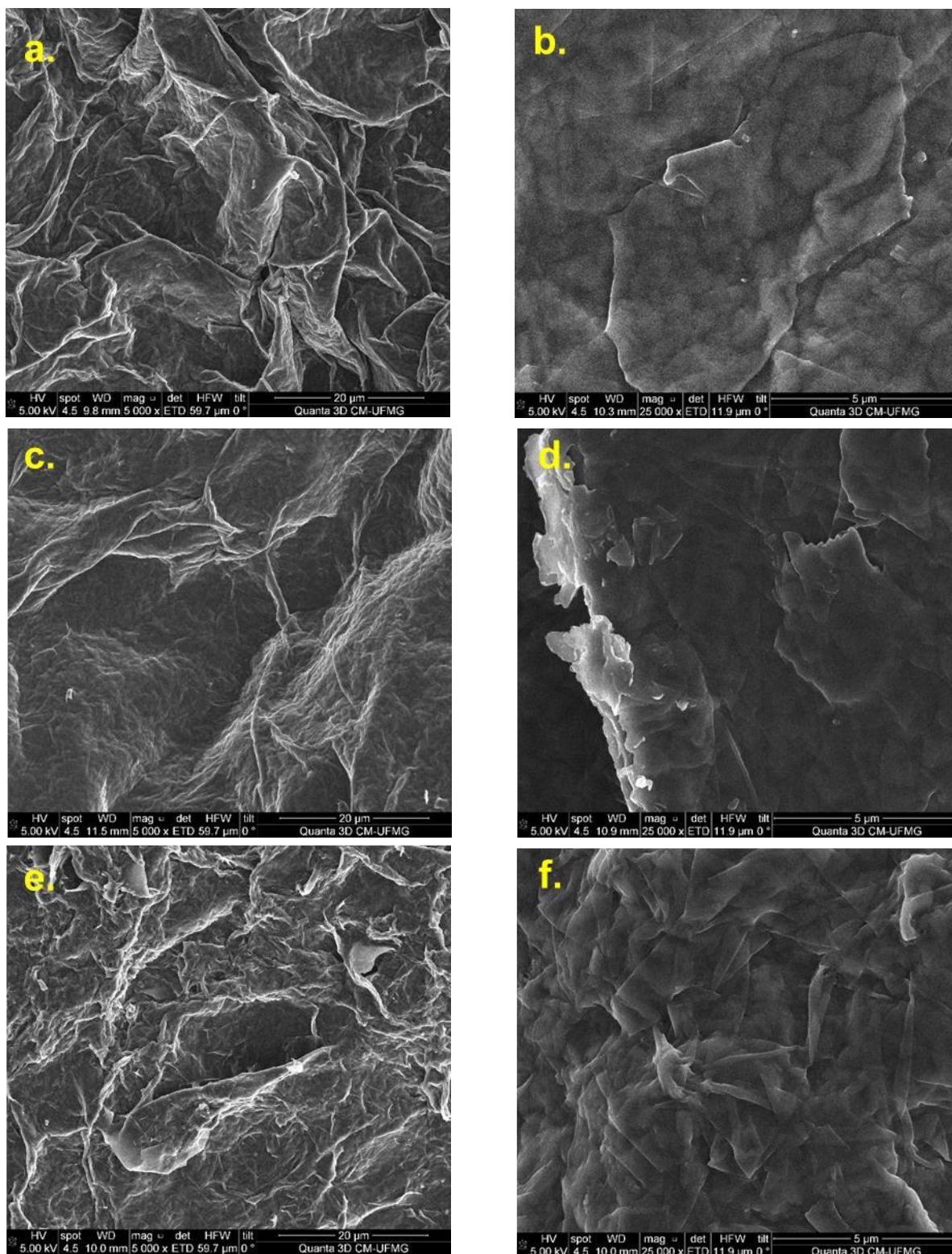
Ho e colaboradores [144] estudaram os efeitos da modificação de nanosílica com um agente de acoplamento – titanato de isopropil tri(dioctilpirofosfato) – em nanocompósitos de resina epóxi. Os nanocompósitos foram reticulados em diferentes temperaturas, com a adição de titanato de tetrabutila (T<sub>4</sub>BT) como agente de cura. Os autores reportaram que a nanosílica modificada atuou como um segundo catalisador, que promoveu o aumento do grau de reticulação sob menores temperaturas, em relação à cura da resina pura. A medida do grau de reticulação foi realizada por extração Soxhlet com acetona, de amostras com grau de reticulação entre 10% e 100%, que indica versatilidade do processo de extração utilizado.

O conjunto de resultados obtidos pelos experimentos de extração dos nanocompósitos envelhecidos indicam que mesmo sem adição de catalisador ou agente de cura, ocorreu a formação de ligações covalentes e formação de rede

reticulada entre o GO e o DGEBA durante o armazenamento dos nanocompósitos. Ressalta-se que as amostras foram mantidas em repouso, ação de fonte de aquecimento ou de irradiação.

#### Análise morfológica das frações reticuladas

A morfologia dos materiais reticulados foi observada por MEV. As micrografias das superfícies das frações reticuladas dos nanocompósitos com 0,25%, 0,50% e 0,75% m/m de GO são apresentadas nas Figura 16.a e Figura 16.b; Figura 16.c e Figura 16.d; Figura 16.e e Figura 16.f; respectivamente. Nota-se que a rugosidade das superfícies dos reticulados aumenta com o aumento da concentração de GO no nanocompósito de origem. Assim, a morfologia da fração reticulada obtida por extração Soxhlet também varia com a concentração de GO no nanocompósito. Isso pode ser associado ao aumento da densidade de reticulação em maiores concentrações de GO, promovida pela dispersão e interação eficiente do GO com a primeira camada de DGEBA ligada na superfície das nanofolhas.



**Figura 16:** Micrografias de MEV da superfície das frações reticuladas dos nanocompósitos envelhecidos, com concentrações de GO de (a) e (b) 0,25% m/m; (c) e (d) 0,50% m/m; (e) e (f) 0,75% m/m obtidas por extração Soxhlet. À esquerda micrografias com barra de escala de 20 µm e à direita com 5 µm.



## 5.2.2 Análise térmica e reológica dos nanocompósitos

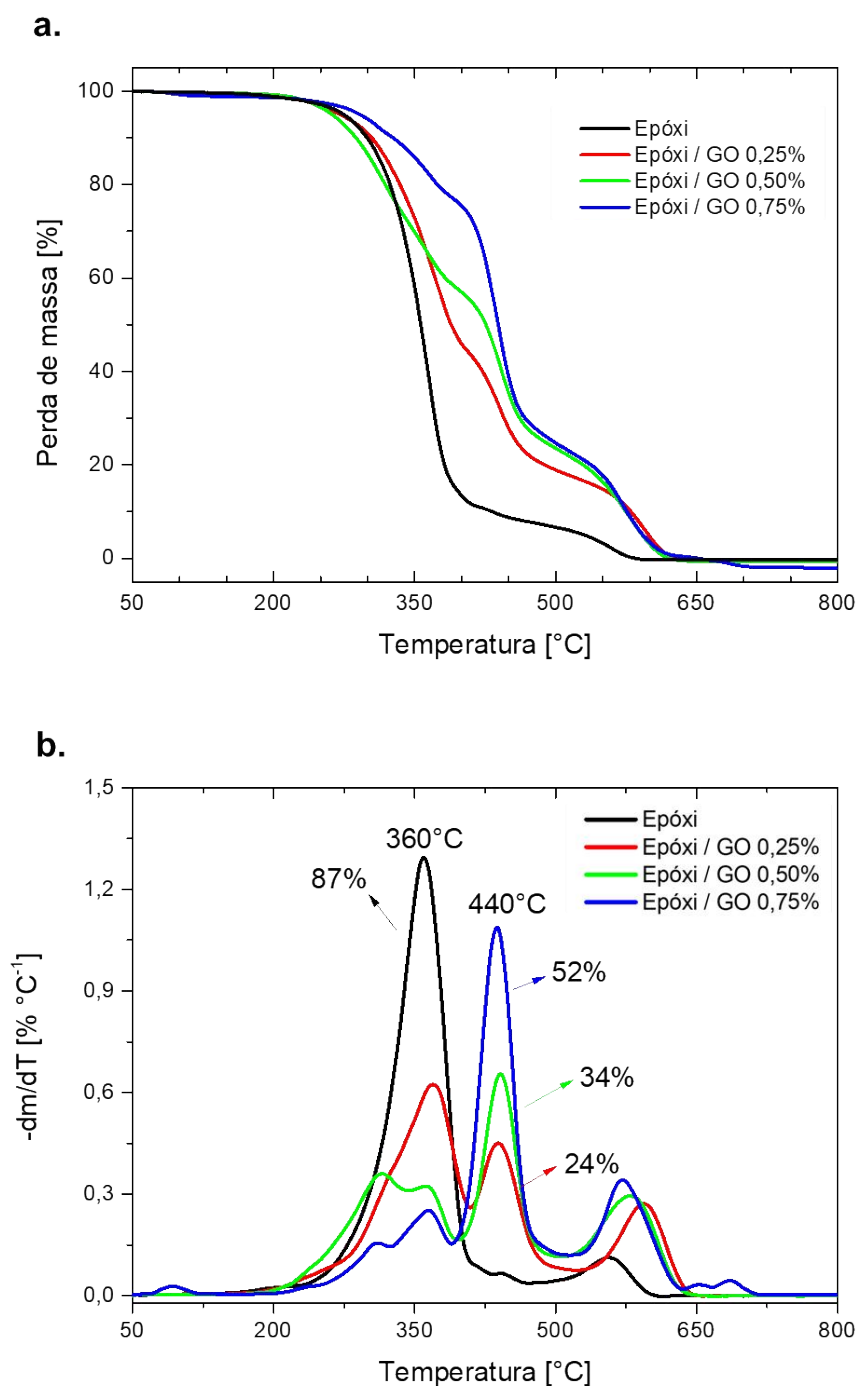
Os nanocompósitos envelhecidos e a resina epóxi não aditivada foram caracterizados por TG, a viscosidade do nanocompósito com 0,5% m/m de GO foi monitorada ao longo de 30 dias, junto à da referência, por medidas de reometria em fluxo rotacional. Ainda, o nanocompósito com 0,5% m/m foi analisado por reologia em fluxo oscilatório antes e depois do período de envelhecimento de 190 dias, e seu comportamento foi comparado ao da resina pura envelhecida. A seguir serão apresentados os resultados dessas análises, que apresentam diferenças significativas entre as amostras nos nanocompósitos envelhecidos.

### Análise termogravimétrica

Análises termogravimétricas em atmosfera de ar sintético permitem a avaliação da degradação termo oxidativa com base em eventos de perda de massa, provocados pela degradação da amostra, e das temperaturas em que a taxa de degradação é máxima. A Figura 17 apresenta as curvas de TG (Figura 17.a) e sua derivada, DTG (Figura 17.b) em função da temperatura da resina epóxi pura e dos nanocompósitos com GO após 190 dias de envelhecimento. Os principais resultados obtidos por TG são sumarizados na Tabela 2.

Os eventos de decomposição termo oxidativa das amostras ocorrem entre 280 e 650°C, entretanto, como se observa na Figura 17.a, há uma diferença significativa do perfil de degradação dos nanocompósitos em relação à resina pura. No primeiro evento de decomposição térmica do epóxi ocorre uma perda de massa de 85% com taxa de degradação máxima a 360°C (Figura 17.b e Tabela 2), enquanto os nanocompósitos apresentam perdas de massa consideravelmente inferiores, que diminuem com o aumento do teor de GO, e há desdobramento do pico para concentrações de 0,50% e 0,75% m/m (Figura 17.b e Tabela 2). Os três nanocompósitos apresentam um segundo evento de perda de massa com taxa máxima de degradação a 440°C, não observado para resina epóxi pura. Nesse evento a perda de massa aumenta com o aumento do teor de GO (Figura 17.b e Tabela 2). Ainda, após essa segunda etapa de degradação térmica a massa dos nanocompósitos permanece superior à da resina epóxi, e a completa degradação

das amostras contendo GO ocorre em temperaturas superiores 550°C, como demonstram as temperaturas de máxima taxa de degradação, dispostas na Tabela 2.



**Figura 17:** Curvas obtidas por TG da resina epóxi pura e dos nanocompósitos envelhecidos (a) perda de massa e (b) sua DTG em função da temperatura, sob atmosfera de ar sintético.

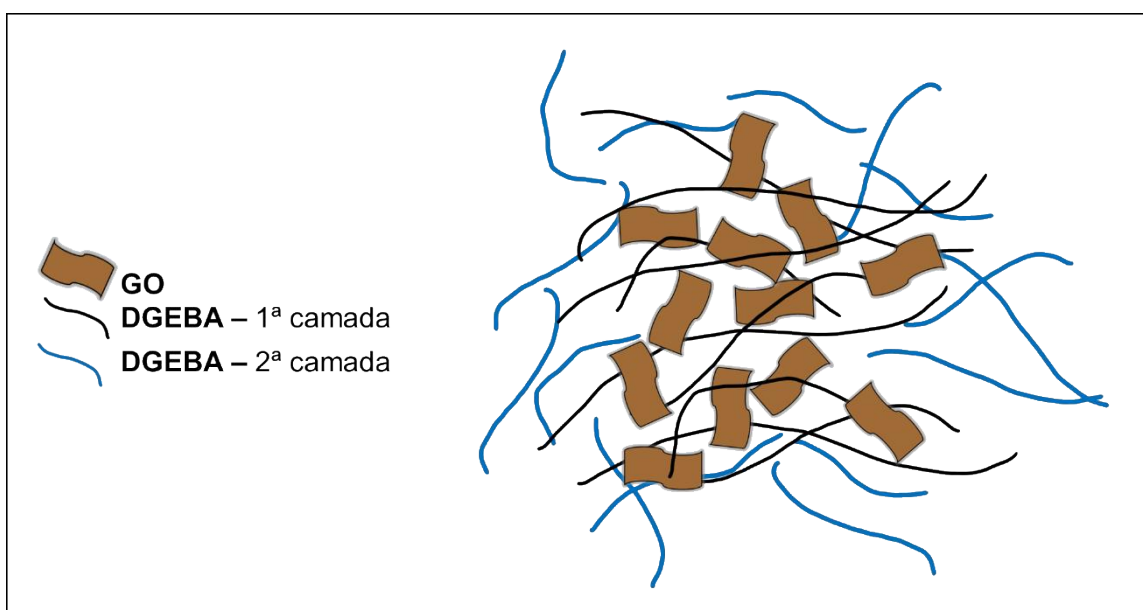
**Tabela 2:** Perdas de massa percentuais nos eventos observados por TG da resina epóxi pura e dos nanocompósitos envelhecidos.

Amostras	T <sub>max1</sub> DTG (°C)	Perda de massa <sup>1</sup> (%)	T <sub>max2</sub> DTG (°C)	Perda de massa <sup>2</sup> (%)	T <sub>max3</sub> DTG (°C)	Perda de massa <sup>3</sup> (%)
Epóxi	360	87	-	-	554	7
Epóxi / GO 0,25%	368	56	440	24	594	17
Epóxi / GO 0,50% m/m	315 / 364	41	440	34	579	23
Epóxi / GO 0,75% m/m	310 / 364	21	400	52	571	22

A termo-oxidação do epóxi é dividida em duas etapas principais. A primeira etapa de decomposição térmica da resina epóxi produz insaturações C=C nas cadeias carbônicas pela eliminação de água dos grupos terminais [145]. Ligações carbono-oxigênio que ocupam a posição beta das insaturações formadas são quebradas em pequenos fragmentos, que também são eliminados no primeiro evento. A estrutura das cadeias do epóxi se rearranja simultaneamente à sua fragmentação, e reações de ciclização promovem aumento da estabilidade térmica. Assim, a estrutura remanescente do primeiro evento termo-oxidativo é completamente decomposta em uma segunda etapa, cuja taxa de degradação máxima ocorre em 554°C.

Como pode ser observado na Tabela 2, a adição de GO pode ter alterado o mecanismo de decomposição do epóxi, diminuindo significativamente a perda de massa na primeira etapa. A adição de 0,25% em massa de GO reduziu a perda de massa do primeiro evento de degradação de 87% para 56%, comparada à resina pura. Para o nanocompósito com 0,75% em massa a perda foi de apenas 21% da massa da amostra. A maior estabilidade térmica dos nanocompósitos pode ser associada à presença de regiões de reticulação entre GO-DGEBA e de fortes interações físicas entre grupos oxigenados, impedindo sua fragmentação e volatilização. É provável que a presença de redes reticuladas entre o GO e a resina epóxi, e que as fortes interações na interface dos nanocompósitos tenha reduzido a

extensão das insaturações C=C formadas com a eliminação de moléculas de água. A presença de maiores quantidades de GO, e conseqüentemente o aumento do grau de reticulação nos nanocompósitos, aumentou a estabilidade térmica da estrutura dificultando a evolução contínua de sua decomposição termo-oxidativa em torno de 360°C. O evento a 440°C observado apenas para os nanocompósitos, e que apresenta aumento da perda de massa com aumento do teor de GO (e do grau de reticulação), sugere que a oxidação promove a fragmentação de uma estrutura composta por GO e DGEBA que interage fortemente, por ligações covalentes e interações com os emaranhados da matriz. A Figura 18 apresenta uma proposta de esquema para representar estrutura proposta com camadas de GO-DGEBA ligadas e emaranhados que interagem fortemente com o GO nos nanocompósitos envelhecidos.



**Figura 18:** Esquema proposto para representação da formação de duas camadas distintas de DGEBA com diferentes intensidades de interação com o GO disperso após 190 dias de envelhecimento em condições ambiente.

O evento final de decomposição térmica ocorre com taxa de degradação máxima em 554°C para a resina epóxi pura, enquanto para os nanocompósitos a temperatura de máximo da DTG nessa etapa varia entre 571 e 594°C, como indicado na Tabela 2. A perda de massa percentual ao final da decomposição das amostras também é alterada entre a resina pura (7%) e os nanocompósitos (17% a 23%), o que sustenta a hipótese de que as redes de reticulação GO-DGEBA e sua forte interação com a segunda camada de DGEBA alteram consideravelmente o mecanismo de decomposição termo-oxidativa da resina epóxi, e aumentam sua estabilidade térmica de maneira significativa.

### Propriedades reológicas

A reologia é uma ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria pela análise das respostas de um material submetido a deformações ou tensões. Em fluxo rotacional a deformação (ou tensão) aplicada nas amostras ocorre pelo movimento de rotação, enquanto em fluxo dinâmico são aplicadas deformações (ou tensões) oscilatórias a uma determinada amplitude e frequência. A descrição dos eventos observados por meio da reometria de polímeros se baseia na resposta de três diferentes tipos de materiais com relação ao trabalho externo aplicado. Os materiais viscosos dissipam completamente o trabalho aplicado; os elásticos armazenam todo o trabalho externo que é aplicado, enquanto nos viscoelásticos parte do trabalho aplicado é dissipada e parte é armazenada. A viscoelasticidade é uma propriedade intrínseca de materiais poliméricos, sejam sólidos, fundidos ou em solução. A componente elástica em materiais poliméricos ocorre pelas variações de distâncias e ângulos de ligação entre os átomos da cadeia polimérica; enquanto a componente viscosa resulta dos movimentos entre as cadeias [146], [147].

As propriedades reológicas de nanocompósitos de matriz epóxi foram estudadas por alguns autores como forma de compreender modificações causadas pela adição de sólidos nanométricos na microestrutura desses materiais. Em geral, as modificações observadas são influenciadas pelo teor de nanocarga; grau de dispersão e orientação, que fornecem indícios das interações estabelecidas entre a nanocarga e a matriz; ademais, pela formação de redes interligadas distribuídas na matriz [108],

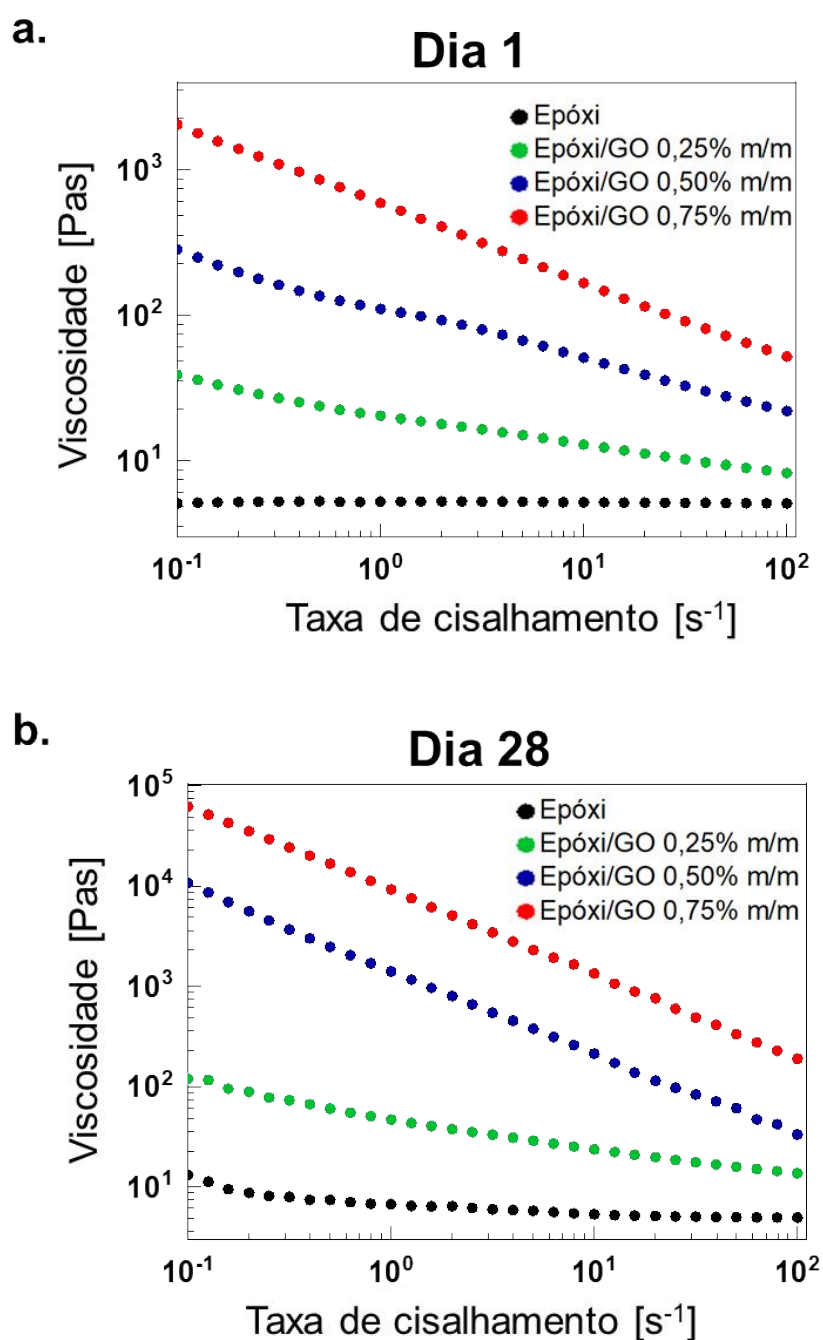
[148], [149]. Análises de reometria neste trabalho foram realizadas para avaliar a influência da distribuição da nanocarga e as interações de interface entre a resina epóxi e o GO nas respostas de fluxo dos nanocompósitos estudados. O nanocompósito com 0,5% em massa de GO também teve seu comportamento reológico estudado em fluxo dinâmico, para avaliação da influência da reticulação nas respostas viscoelásticas antes e após o envelhecimento.

Na Figura 19 são mostradas curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em fluxo rotacional para as amostras de resina epóxi pura e dos nanocompósitos no primeiro dia do estudo (Figura 19.a) e 28 dias após o preparo dos nanocompósitos (Figura 19.b). A viscosidade é um parâmetro que representa a resistência do material ao fluxo ou ao escoamento. Fluidos podem obedecer a diferentes leis (equações) de escoamento, a depender do comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento aplicada [146].

A resina epóxi pura apresenta uma relação constante entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento, característica do comportamento Newtoniano dessas resinas, com viscosidade da ordem de 1 Pa s [148], que se manteve ao longo da taxa de cisalhamento. A adição de GO na resina epóxi alterou o comportamento dos nanocompósitos, tornando-os fluidos não-newtonianos. Os nanocompósitos apresentaram comportamento pseudoplástico, característico de fluidos dos quais a viscosidade tende a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento [146]. Ainda, a viscosidade dos nanocompósitos se mantém superior à da resina epóxi pura sob toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada. Essa mudança do comportamento dos nanocompósitos sob cisalhamento rotacional pode ser atribuída à formação de fortes interações entre a resina e a nanocarga, como ligações de hidrogênio, que tornou os emaranhados de resina epóxi mais resistentes à deformação aplicada [100].

No dia 1 (Figura 19.a) os nanocompósitos apresentaram aumentos de viscosidade expressivos, de até 3 ordens de grandeza sob baixas taxa de cisalhamento. Esses resultados indicam que a interação do GO com a resina epóxi antes do envelhecimento é capaz de alterar significativamente o comportamento de escoamento da resina. Essa modificação sugere o estabelecimento de dispersões homogêneas de GO na resina epóxi, com a formação de interações interfaciais, como ligações de hidrogênio, interações de van der Waals e ligações covalentes durante o processamento das amostras [100], [149]. Após 28 dias mantidos em ausência de luz e sob temperatura ambiente, os nanocompósitos tiveram sua viscosidade aumentada com o aumento da concentração de GO, em toda a faixa de taxa de cisalhamento estudada.

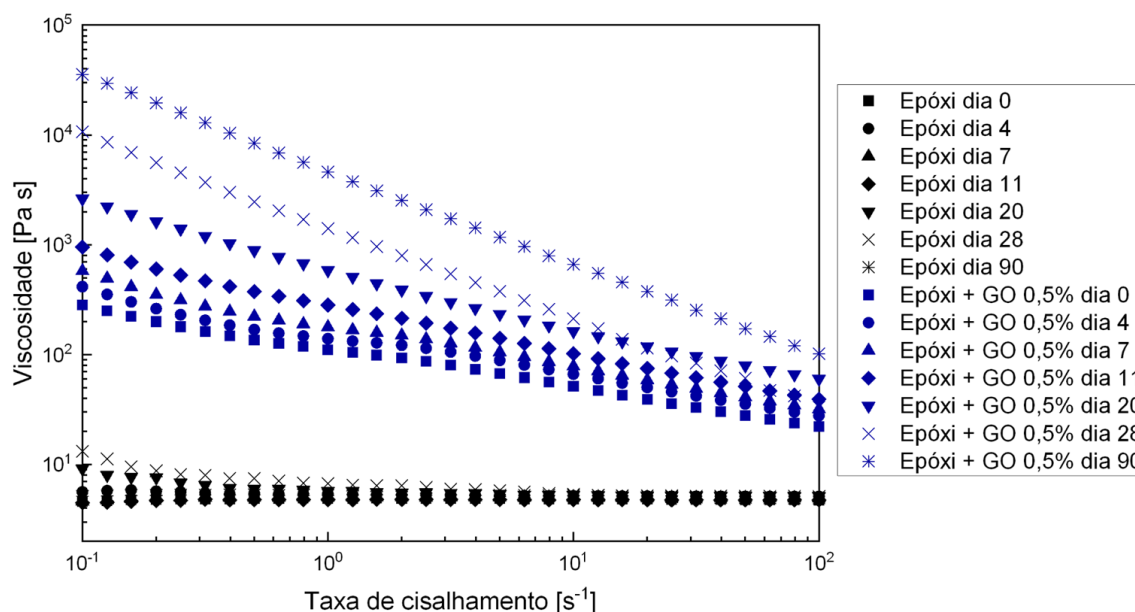
A viscosidade dos nanocompósitos aumentou com o acréscimo da concentração de GO, o que pode ser justificado pela forte interação do GO com a resina epóxi [148], e ao efeito de confinamento das nanofolhas entre as cadeias de DGEBA, que causa maior resistência ao fluxo [150]. Com o aumento da taxa de cisalhamento é promovido o desemaranhamento das moléculas de DGEBA e alinhamento da nanocarga, que ocasiona a redução da viscosidade dos nanocompósitos e, por consequência, da diferença entre as viscosidades dos nanocompósitos e da resina epóxi pura. A distribuição homogênea do GO e as interações físicas e químicas efetivas com a resina epóxi promovem o aumento da resistência de deformação das moléculas e dos emaranhados ao aplicar o fluxo, ou seja, ocorre uma maior dificuldade no deslizamento das moléculas sobre as outras, o que resulta em altas viscosidades sob baixas taxa de cisalhamento [100], [149], [151]. Entretanto, diferente da resina pura, na qual as moléculas se alinham em direção ao fluxo e a viscosidade não varia, os nanocompósitos não atingem alinhamento completo das estruturas na faixa estudada, uma vez que não é observada região de viscosidade constante.



**Figura 19:** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da resina epóxi pura e dos nanocompósitos no dia 1 (a) e no dia 28 (b) do envelhecimento sob condições ambiente e na ausência de luz.



A Figura 20 apresenta as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a resina epóxi pura e o nanocompósito com 0,5% m/m de GO ao longo de 90 dias de envelhecimento dessas amostras. A resina não aditivada apresentou algumas variações de viscosidade nesse período, mas de baixa magnitude comparada à amostra com adição de GO. O aumento da viscosidade do nanocompósito ocorre de maneira gradativa ao longo do período avaliado, o que sugere que as interações de interface, físicas e químicas – inclusive ligações covalentes e formação de redes reticuladas entre a nanocarga e a matriz – são ampliadas espontaneamente no período de armazenamento. O grau de reticulação dos nanocompósitos após 190 dias é uma comprovação da presença de frações sólidas na estrutura dos nanocompósitos, responsáveis pela viscosificação, que não ocorre na estrutura da resina epóxi pura.



**Figura 20:** Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento da resina epóxi pura e do nanocompósito com 0,50% m/m de GO ao longo dos primeiros 190 dias de envelhecimento.

Corcione e colaboradores [100] observaram aumentos de viscosidade e comportamento pseudoplástico de nanocompósitos de matriz epóxi com 3% m/m de grafeno expandido. Os autores correlacionaram as mudanças observadas à formação de interações polares entre a resina e a nanocarga, possíveis através da oxidação parcial da superfície das nanofolhas durante o tratamento com ácido para expansão. No presente trabalho as modificações puderam ser observadas em concentrações inferiores a 1% em massa de GO, o que reforça que o processo proposto de síntese da nanocarga, transferência para resina e obtenção dos nanocompósitos propicia alterações de propriedades, em relação à resina pura, associadas diretamente ao efetivo aproveitamento da alta afinidade química dos dois componentes.

O comportamento sob cisalhamento oscilatório foi investigado para avaliar as modificações da estrutura do nanocompósito com 0,50% m/m após o envelhecimento, de forma comparativa às respostas obtidas para o nanocompósito

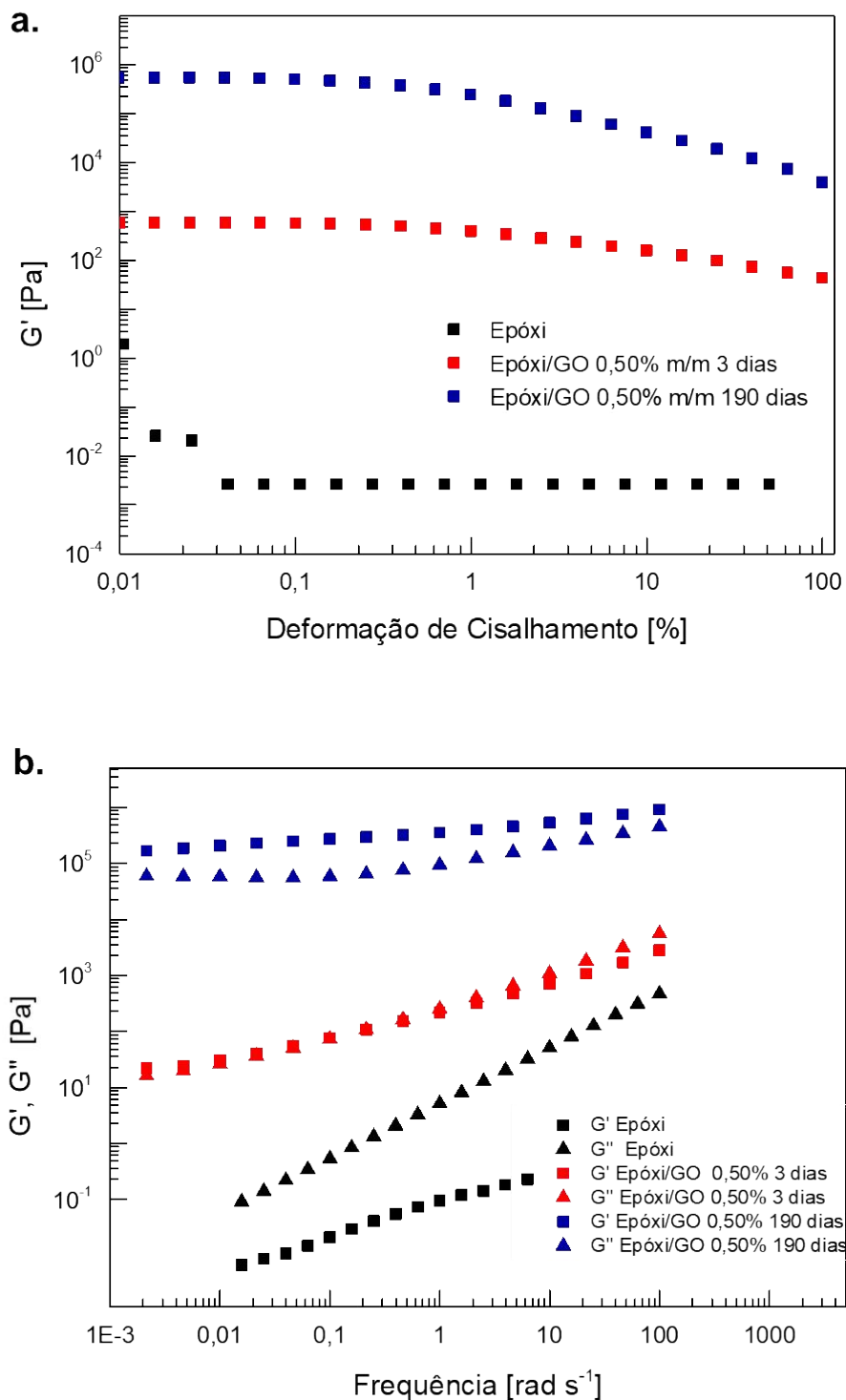
recém preparado e a resina epóxi pura, como mostrado na Figura 21. Os resultados apresentados da resina epóxi envelhecida são semelhantes aos observados no início do estudo para essa amostra. As medidas de reometria sob fluxo oscilatório foram coletadas com maior intervalo de tempo para que os efeitos da reticulação e o aumento das interações entre a nanocarga e a resina se tornassem mais pronunciados.

No regime oscilatório a deformação (ou tensão) aplicada varia com uma frequência estabelecida. A amplitude da deformação (ou tensão) aplicada é definida de modo que seja pequena o suficiente para que o comportamento observado esteja dentro do RVEL, no qual a conformação das cadeias se mantém, e as respostas das componentes viscosa e elástica oscilam com a mesma frequência angular, mas não na mesma fase. Dessa forma, dentro do RVEL, o módulo de armazenamento em cisalhamento ( $G'$ ) é associado à contribuição elástica, ou de armazenamento de energia, que ocorre em fase com a deformação aplicada. O módulo de perda em cisalhamento ( $G''$ ) é relacionado à contribuição viscosa, ou seja, de dissipação de energia, e é observado como uma componente fora de fase com a deformação [146], [147].

A Figura 21.a apresenta o  $G'$  a uma frequência angular de  $10 \text{ rad s}^{-1}$  em função da deformação aplicada das amostras estudadas. As análises sob frequência constante foram realizadas para identificar a deformação na qual ocorre o RVEL de cada amostra. Para as três, é possível notar que o RVEL ocorre entre 0,05% e 1% de deformação. Também é notável o aumento da magnitude do  $G'$ , de 5 ordens de grandeza para o nanocompósito recém preparado e de cerca de 8 ordens de grandeza para o nanocompósito envelhecido, com relação à resina epóxi sem adição de GO. O aumento expressivo do  $G'$  para o material com 0,5% m/m de GO indica que ocorreu reforço da componente elástica do nanocompósito pela adição do GO na estrutura, o que está de acordo também a reticulação parcial que ocorre nos nanocompósitos ao longo do tempo.

A Figura 21.b apresenta  $G'$  e  $G''$  das amostras em função da frequência angular, sob deformação dentro do RVEL de cada amostra. A resina epóxi apresentou relação

linear dos módulos com a frequência angular, e com valores de  $G' < G''$ . A relação observada entre  $G'$  e  $G''$  da resina epóxi pura é característica do comportamento pseudo-líquido [108], [149], de fluidos cuja componente de escoamento prevalece sobre a elástica. O nanocompósito apresentou aumento significativo das magnitudes de  $G'$  e  $G''$  em relação à resina pura, que se tornou mais pronunciada após os 190 dias de envelhecimento, além da mudança visível da relação entre  $G'$  e  $G''$ . Essa mudança da magnitude relativa dos módulos, de  $G' < G''$  da resina epóxi pura para  $G' > G''$  para o nanocompósito ao longo do tempo é característica da mudança do comportamento viscoelástico do nanocompósito para um comportamento pseudo-sólido, e pode indicar a formação de uma rede de percolação da nanocarga [108], [151].



O comportamento do  $G'$  para o nanocompósito recém preparado é semelhante ao do  $G''$ , o que é um forte indício de que o limiar de percolação reológica para esse sistema está próximo do teor de 0,5% m/m de GO. A mudança observada após o tempo de envelhecimento na relação entre os módulos, em que o  $G'$  se torna significativamente superior ao  $G''$  em toda a faixa de frequência de oscilação, ocorre uma mudança na dinâmica viscoelástica e o comportamento pseudo-sólido tende a ser predominante [151]. Essa transição de respostas e o aumento da magnitude dos módulos após o envelhecimento pode ser correlacionada à influência de três fatores principais: i) a ampliação dos efeitos hidrodinâmicos promovidos pela adição de uma nanocarga sólida; ii) o aumento das interações matriz-nanocarga, que torna a resposta de relaxação das moléculas mais lenta; e iii) a reticulação promovida pela nanocarga, que reduz a mobilidade das cadeias moleculares reticuladas e as das vizinhanças.

Kim e colaboradores [149] observaram uma mudança de comportamento reológico da resina epóxi em fluxo oscilatório com 1% m/m de NTCs com a superfície modificada. Os autores observaram mudanças mais significativas do comportamento para o nanocompósito com NTC tratado com plasma, e justificaram a mudança de comportamento observado, do pseudo-líquido para pseudo-sólido, pelas fortes interações estabelecidas entre a resina e a nanocarga, com formação de uma estrutura semelhante a uma rede. Neste trabalho, pode ser associada ao nanocompósito a formação de uma estrutura em forma de rede ao longo do envelhecimento, na qual forma-se uma primeira camada quimicamente reticulada contendo a resina epóxi e o GO, que é revestida e interage formando emaranhados com uma segunda camada com GO disperso de forma homogênea entre as cadeias de DGEBA, como ilustrado na Figura 18 (página 67).

De acordo com o que foi proposto a partir dos resultados de extração e TG, a primeira camada de material reticulado na estrutura do nanocompósito com 0,5% m/m de GO envelhecido corresponde a  $\sim 10\%$  m/m da amostra, e a segunda camada que interage fortemente com as regiões reticuladas compõem-se de  $\sim 40\%$  da massa total da amostra. Os resultados de reologia sob cisalhamento oscilatório

indicam que esse material se comporta como uma estrutura pseudo-sólida.

A metodologia utilizada para produção de nanocompósitos de GO em matriz epóxi promoveu a formação de fortes interações na interface entre a nanocarga e a resina epóxi, com a formação de ligações covalentes e obtenção de redes com reticulação e aumento das interações ao longo do tempo, armazenadas em condições ambiente e sem adição de qualquer outro componente. A reticulação entre o GO e o DGEBA pode ter ocorrido pela abertura dos anéis epóxi da resina, e adições de GO inferiores a 1% em massa foram suficientes para observação da evolução da resposta reológica para o comportamento pseudo-sólido a partir da resina líquida, sem qualquer tipo de catalisador ou agente de reticulação convencional. As interações estabelecidas na formação da segunda camada podem ser do tipo dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio, além do enovelamento macromolecular, que permitiram a estruturação de uma fase de baixa mobilidade molecular, em porção significativa do sistema, e promoveram à observação das propriedades reológicas de um pseudo-sólido.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, a metodologia de processamento foi projetada desde a síntese do GO para formação de uma interface altamente compatível entre a matriz polimérica e a fase dispersa do nanomaterial. Foi preparada uma suspensão estável de nanofolhas de baixa espessura e alta área lateral em etanol, incorporada à resina com transferência espontânea do nanomaterial para a resina, sem necessidade de métodos prolongados de homogeneização e de remoção do solvente. Cerca de 80% do volume de solvente adicionado foi removido por separação de fases, a reticulação parcial da resina epóxi com GO sem adição de catalisador ou agente de cura foi comprovada, a formação de uma segunda camada de DGEBA emaranhada e com fortes interações químicas com a primeira camada reticulada foi proposta com base nos resultados de reometria e análise termogravimétrica. A reticulação parcial após 190 dias de envelhecimento foi determinada por extração Soxhlet e variou entre 2% e 15% em massa, em função do aumento da concentração de GO. Os nanocompósitos envelhecidos por 190 dias são compostos por uma estrutura reticulada recoberta por emaranhados com interações físico-químicas, que correspondem à cerca de 30% a 70% em massa dos nanocompósitos, conforme determinado por TG. As medidas de reometria sob fluxo rotacional indicaram alta dispersão e homogeneidade das nanofolhas na matriz, por aumentos significativos da magnitude da viscosidade e alteração do comportamento reológico dos nanocompósitos em relação à resina pura. A evolução da resposta para pseudo-sólido do nanocompósito com GO em função do tempo por reometria em fluxo oscilatório indica a evolução das interações e reticulação na interface GO-DGEBA.

A nanotecnologia tem se desenvolvido como uma área promissora para o desenvolvimento de materiais nanocompósitos com propriedades melhoradas, alcançadas através do estabelecimento de fortes interações de superfície entre a fase dispersa e a matriz. Este trabalho contribui com os esforços em busca da formação de interações efetivas entre resinas epóxi e GO, por uma metodologia de processamento mais compatível com a produção industrial.



## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As contribuições do presente trabalho propiciam a elaboração de outros estudos futuros, que podem ser realizados por alunos de graduação em trabalhos de conclusão de curso, bem como mestrandos e doutorandos do programa de pós-graduação da química, ou de outros departamentos, como engenharia química e engenharia de materiais. Temas que podem ser estudados a partir desse trabalho são:

- Estudo das etapas de diluição e remoção de solvente residual;
- Determinação de concentrações ótimas para aplicações como em compósitos de laminação para reparos de juntas coladas, ou filmes anticorrosivos;
- Análise aprofundada das interações intermoleculares por técnicas de espalhamento de raios X de baixo ângulo, por exemplo, e simulação computacional da estrutura;
- Ajuste das propriedades reológicas para aplicações como adesivo em superfícies irregulares;
- Estudo da evolução do grau de reticulação com tratamento térmico dos nanocompósitos recém preparados;
- Estudo das propriedades anticorrosivas de revestimentos epóxi-GO obtidos pelo processamento proposto;
- Estudo do aumento de escala do processo e avaliação de viabilidade comercial.

## REFERÊNCIAS

- [1] W. D. Callister Jr e D. G. Rethwisch, *Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução*, 9ª. 2018.
- [2] P. Atkins e J. de Paula, *Físico-Química*, 8ª., vol. 2. 2006.
- [3] S. Kanta Subedi, “An introduction to nanotechnology and its implications”.
- [4] R. J. M. Palma e A. Lakhtakia, *Nanotechnology: A crash course*. SPIE, 2010. doi: 10.1117/3.853406.
- [5] S. Abdolhosseinzadeh, H. Asgharzadeh, e H. S. Kim, “Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide”, *Sci Rep*, vol. 5, maio 2015, doi: 10.1038/srep10160.
- [6] Y. Shi, X. Ye, L. Shen, e N. Bao, “Scalable production of concentrated graphene oxide dispersion from acidic graphite oxide within one system”, *Chem Eng Sci*, vol. 248, fev. 2022, doi: 10.1016/j.ces.2021.117143.
- [7] A. Romero, M. P. Lavin-Lopez, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, e A. Paton-Carrero, “Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide”, *Mater Chem Phys*, vol. 203, p. 284–292, jan. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.013.
- [8] A. Romero, M. P. Lavin-Lopez, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, e A. Paton-Carrero, “Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide”, *Mater Chem Phys*, vol. 203, p. 284–292, jan. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2017.10.013.
- [9] V. Reddy *et al.*, “Scalable production of water-dispersible reduced graphene oxide and its integration in a field effect transistor”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 63, p. 19–26, jul. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2018.01.033.
- [10] W. Huang, “Graphene Oxide Nanopapers”, em *Nanopapers: From Nanochemistry and Nanomanufacturing to Advanced Applications*, Elsevier Inc., 2018, p. 1–26. doi: 10.1016/B978-0-323-48019-2.00001-3.
- [11] M. Dong, H. Zhang, L. Tzounis, G. Santagiuliana, E. Bilotti, e D. G. Papageorgiou, “Multifunctional epoxy nanocomposites reinforced by two-dimensional materials: A review”, *Carbon*, vol. 185. Elsevier Ltd, p. 57–81, nov. 15, 2021. doi: 10.1016/j.carbon.2021.09.009.
- [12] Manoj Kumar Shukla e Kamal Sharma, “Effect of Carbon Nanofillers on the Mechanical and Interfacial Properties of Epoxy Based Nanocomposites: A Review”, *Polymer Science - Series A*, vol. 61, nº 4. Pleiades Publishing, p. 439–460, jul. 01, 2019. doi: 10.1134/S0965545X19040096.

- [13] N. P. Singh, V. K. Gupta, e A. P. Singh, "Graphene and carbon nanotube reinforced epoxy nanocomposites: A review", *Polymer (Guildf)*, vol. 180, out. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121724.
- [14] R. K. Prusty, D. K. Rathore, S. Sahoo, V. Parida, e B. C. Ray, "Mechanical behaviour of graphene oxide embedded epoxy nanocomposite at sub- and above- zero temperature environments", *Composites Communications*, vol. 3, p. 47–50, mar. 2017, doi: 10.1016/j.coco.2017.02.003.
- [15] L. Y. Ng, H. S. Chua, e C. Y. Ng, "Incorporation of graphene oxide-based nanocomposite in the polymeric membrane for water and wastewater treatment: A review on recent development", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, n° 5. Elsevier Ltd, out. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jece.2021.105994.
- [16] C. A. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2<sup>a</sup> ed. New York: Marcel Dekker, 2017.
- [17] G. Gibson, "Epoxy Resins", em *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition*, Elsevier Inc., 2017, p. 773–797. doi: 10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X.
- [18] S. Liu, V. S. Chevali, Z. Xu, D. Hui, e H. Wang, "A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials", *Composites Part B: Engineering*, vol. 136. Elsevier Ltd, p. 197–214, mar. 01, 2018. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.08.020.
- [19] R. Hsissou, R. Seghiri, Z. Benzekri, M. Hilali, M. Rafik, e A. Elharfi, "Polymer composite materials: A comprehensive review", *Compos Struct*, vol. 262, p. 113640, abr. 2021, doi: 10.1016/J.COMPSTRUCT.2021.113640.
- [20] S. A. Bansal, A. P. Singh, A. Kumar, S. Kumar, N. Kumar, e J. K. Goswamy, "Improved mechanical performance of bisphenol-A graphene-oxide nanocomposites", *J Compos Mater*, vol. 52, n° 16, p. 2179–2188, jul. 2018, doi: 10.1177/0021998317741952.
- [21] P. Jajibabu, Y. X. Zhang, e B. G. Prusty, "A review of research advances in epoxy-based nanocomposites as adhesive materials", *Int J Adhes Adhes*, vol. 96, jan. 2020, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2019.102454.
- [22] S. C. Shiu e J. L. Tsai, "Characterizing thermal and mechanical properties of graphene/epoxy nanocomposites", *Compos B Eng*, vol. 56, p. 691–697, 2014, doi: 10.1016/j.compositesb.2013.09.007.
- [23] C. H. Hsu *et al.*, "Physical study of room-temperature-cured epoxy/thermally reduced graphene oxides with various contents of oxygen-containing groups", *Polym Int*, vol. 63, n° 10, p. 1765–1770, out. 2014, doi: 10.1002/pi.4763.
- [24] J. Wei, T. Vo, e F. Inam, "Epoxy/graphene nanocomposites - processing and properties: a review", *RSC Adv*, vol. 5, n° 90, p. 73510–73524, ago. 2015, doi: 10.1039/c5ra13897c.

- [25] A. Surnova, D. Balkaev, D. Musin, R. Amirov, e A. M. Dimiev, “Fully exfoliated graphene oxide accelerates epoxy resin curing, and results in dramatic improvement of the polymer mechanical properties”, *Compos B Eng*, vol. 162, p. 685–691, abr. 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.01.020.
- [26] B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, M. H. Mohamadzadeh Moghadam, e R. MirafTAB, “Impact of size-controlled p-phenylenediamine (PPDA)-functionalized graphene oxide nanosheets on the GO-PPDA/Epoxy anti-corrosion, interfacial interactions and mechanical properties enhancement: Experimental and quantum mechanics investigations”, *Chemical Engineering Journal*, vol. 335, p. 737–755, mar. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2017.11.019.
- [27] E. M. Petrie e Edward M, *Epoxy Adhesive Formulations*, 1<sup>a</sup> ed. New York: McGraw-Hill, 2006.
- [28] J. Tian, C. Yang, J. Yang, e S. Hao, “The correlated effects of filler loading on the curing reaction and mechanical properties of graphene oxide reinforced epoxy nanocomposites”, *J Mater Sci*, vol. 56, n<sup>o</sup> 5, p. 3723–3737, fev. 2021, doi: 10.1007/s10853-020-05336-5.
- [29] “Nanotechnologies — Vocabulary — Part 1: Core terms”, *ISO/TS 80004-1:2015(en)*.
- [30] J. J. Ramsden, “The impact of nanotechnology”, em *Nanotechnology*, Elsevier, 2016, p. 279–304. doi: 10.1016/b978-0-323-39311-9.00018-2.
- [31] J. F. Eloy, “A novel concept for optoelectronic nanotransistor design”, *Microelectronics J*, vol. 38, n<sup>o</sup> 1, p. 14–19, jan. 2007, doi: 10.1016/J.MEJO.2006.10.009.
- [32] M. Sajid, M. Asif, N. Baig, M. Kabeer, I. Ihsanullah, e A. W. Mohammad, “Carbon nanotubes-based adsorbents: Properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification”, *Journal of Water Process Engineering*, vol. 47, p. 102815, jun. 2022, doi: 10.1016/J.JWPE.2022.102815.
- [33] K. Minami, J. Song, L. K. Shrestha, e K. Ariga, “Nanoarchitectonics for fullerene biology”, *Applied Materials Today*, vol. 23. Elsevier Ltd, jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.apmt.2021.100989.
- [34] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, e F. Rizzolio, “The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine”, *Molecules*, vol. 25, n<sup>o</sup> 1. MDPI AG, 2020. doi: 10.3390/molecules25010112.
- [35] Z. Jiang, Y. Zhao, X. Lu, e J. Xie, “Fullerenes for rechargeable battery applications: Recent developments and future perspectives”, *Journal of Energy Chemistry*, vol. 55. Elsevier B.V., p. 70–79, abr. 01, 2021. doi: 10.1016/j.jechem.2020.06.065.
- [36] N. Khan, G. Han, e S. A. Mazari, “Carbon nanotubes-based anode materials

- for potassium ion batteries: A review”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 907, p. 116051, fev. 2022, doi: 10.1016/J.JELECHEM.2022.116051.
- [37] S. A. Bhat *et al.*, “Sustainable nanotechnology based wastewater treatment strategies: achievements, challenges and future perspectives”, *Chemosphere*, vol. 288, p. 132606, fev. 2022, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.132606.
- [38] M. Primožič, Ž. Knez, e M. Leitgeb, “(Bio)nanotechnology in food science—food packaging”, *Nanomaterials*, vol. 11, n° 2. MDPI AG, p. 1–31, fev. 01, 2021. doi: 10.3390/nano11020292.
- [39] M. A. Gacem e K. A. Abd-Elsalam, “Strategies for scaling up of green-synthesized nanomaterials: Challenges and future trends”, *Green Synthesis of Silver Nanomaterials*, p. 669–698, jan. 2022, doi: 10.1016/B978-0-12-824508-8.00008-3.
- [40] X. Chang, S. Sun, e J. Han, “A simple route to large-scale production of tungsten trioxide nanoparticles”, *Mater Lett*, vol. 65, n° 3, p. 552–554, fev. 2011, doi: 10.1016/J.MATLET.2010.10.085.
- [41] N. Abid *et al.*, “Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review”, *Adv Colloid Interface Sci*, vol. 300, p. 102597, fev. 2022, doi: 10.1016/J.CIS.2021.102597.
- [42] T. F. Emiru e D. W. Ayele, “Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production”, *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 4, n° 1, p. 74–79, mar. 2017, doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002.
- [43] ISO/TR 18401:2017(en), “Nanotechnologies — Plain language explanation of selected terms from the ISO/IEC 80004 series”.
- [44] ISO/TS 23302:2021(en), “Nanotechnologies — Requirements and recommendations for the identification of measurands that characterise nano-objects and materials that contain them”.
- [45] R. A. Zsigmondy, *Colloids and Ultramicroscope: a manual of colloid chemistry and ultramicroscopy*, 1<sup>a</sup>. London: Chapman & Hall, 1914.
- [46] S. Kumar Mukhopadhyay, “Nano Science and Nanotechnology: Journey from Past to Present and Prospect in Veterinary Science and Medicine”, 2014. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/235983426>
- [47] A. Z. M. Badruddoza, R. Chepyala, e K. Ashraf, “State-of-the-art characterization methods for graphene and its derivatives”, em *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials*, Elsevier, 2019, p. 43–86. doi: 10.1016/B978-0-12-815889-0.00003-9.
- [48] A. Bogner, P. H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, e C. Gauthier, “A history of

- scanning electron microscopy developments: Towards ‘wet-STEM’ imaging”, *Micron*, vol. 38, n° 4, p. 390–401, jun. 2007, doi: 10.1016/j.micron.2006.06.008.
- [49] “Characterization of Nanostructures and Nanomaterials”. [Online]. Available: <https://www.spiedigitallibrary.org/terms-of-use>
- [50] Y. Lin, M. Zhou, X. Tai, H. Li, X. Han, e J. Yu, “Analytical transmission electron microscopy for emerging advanced materials”, *Matter*, vol. 4, n° 7. Cell Press, p. 2309–2339, jul. 07, 2021. doi: 10.1016/j.matt.2021.05.005.
- [51] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, e R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene”, *Nature*, vol. 318, p. 162–163, 1985.
- [52] N. P. Shetti, A. Mishra, S. Basu, e T. M. Aminabhavi, “Versatile fullerenes as sensor materials”, *Materials Today Chemistry*, vol. 20. Elsevier Ltd, jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.mtchem.2021.100454.
- [53] P. Liu *et al.*, “High-performance electric and optical biosensors based on single-walled carbon nanotubes”, *J Lumin*, vol. 250, p. 119084, out. 2022, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2022.119084.
- [54] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric field in atomically thin carbon films”, *Science (1979)*, vol. 306, n° 5696, p. 666–669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [55] A. C. Gadelha *et al.*, “Localization of lattice dynamics in low-angle twisted bilayer graphene”, *Nature*, vol. 590, n° 7846, p. 405–409, fev. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03252-5.
- [56] R. J. Martín-Palma e A. Lakhtakia, “Chapter 4 Nanofabrication”, em *Nanotechnology: a crash course*, vol. TT86, 2010.
- [57] P. (Prithu) Mukhopadhyay e R. K. (Rakesh K. Gupta, *Graphite, graphene, and their polymer nanocomposites*. CRC Press, 2013.
- [58] W. Huang, “Graphene Nanopapers”, em *Nanopapers: From Nanochemistry and Nanomanufacturing to Advanced Applications*, Elsevier Inc., 2018, p. 27–58. doi: 10.1016/B978-0-323-48019-2.00002-5.
- [59] A. Esmaeili e M. H. Entezari, “Facile and fast synthesis of graphene oxide nanosheets via bath ultrasonic irradiation”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 432, p. 19–25, out. 2014, doi: 10.1016/j.jcis.2014.06.055.
- [60] K. Min *et al.*, “A facile route to fabricate stable reduced graphene oxide dispersions in various media and their transparent conductive thin films”, *J Colloid Interface Sci*, vol. 383, n° 1, p. 36–42, out. 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.06.021.
- [61] Y. Wang, Z. X. Shi, e J. Yin, “Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 3, n° 4, p. 1127–1133, abr. 2011, doi: 10.1021/am1012613.

- [62] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications”, *Advanced Materials*, vol. 22, n° 35, p. 3906–3924, set. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [63] ISO/TS 80004-13:2017, “Nanotechnologies — Vocabulary — Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials”.
- [64] A. A. Balandin *et al.*, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene”, *Nano Lett*, vol. 8, n° 3, p. 902–907, mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [65] X. Du, I. Skachko, A. Barker, e E. Y. Andrei, “Approaching ballistic transport in suspended graphene”, *Nat Nanotechnol*, vol. 3, n° 8, p. 491–495, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.199.
- [66] K. I. Bolotin *et al.*, “Ultrahigh electron mobility in suspended graphene”, *Solid State Commun*, vol. 146, n° 9–10, p. 351–355, jun. 2008, doi: 10.1016/j.ssc.2008.02.024.
- [67] A. King, G. Johnson, D. Engelberg, W. Ludwig, e J. Marrow, “Observations of intergranular stress corrosion cracking in a grain-mapped polycrystal”, *Science (1979)*, vol. 321, n° 5887, p. 382–385, jul. 2008, doi: 10.1126/science.1156211.
- [68] M. V. D. Z. Park *et al.*, “Considerations for Safe Innovation: The Case of Graphene”, *ACS Nano*, vol. 11, n° 10, p. 9574–9593, out. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b04120.
- [69] B. C. Brodie, “On the Atomic Weight of Graphite”, *Philos Trans R Soc Lond*, vol. 149, p. 249–259, 1859, doi: 10.1098/rstl.1859.0013.
- [70] T. Soltani e B. K. Lee, “Low intensity-ultrasonic irradiation for highly efficient, eco-friendly and fast synthesis of graphene oxide”, *Ultrason Sonochem*, vol. 38, p. 693–703, set. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.08.010.
- [71] R. K. Singh, R. Kumar, e D. P. Singh, “Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications”, *RSC Advances*, vol. 6, n° 69. Royal Society of Chemistry, p. 64993–65011, 2016. doi: 10.1039/c6ra07626b.
- [72] W. S. Hummers e R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide”, 1958. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- [73] P. P. Brisebois e M. Siaz, “Harvesting graphene oxide-years 1859 to 2019: A review of its structure, synthesis, properties and exfoliation”, *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 8, n° 5. Royal Society of Chemistry, p. 1517–1547, 2020. doi: 10.1039/c9tc03251g.
- [74] X. Wang, H. Tang, S. Huang, e L. Zhu, “Fast and facile microwave-assisted synthesis of graphene oxide nanosheets”, *RSC Adv*, vol. 4, n° 104, p. 60102–60105, 2014, doi: 10.1039/c4ra12022a.
- [75] V. G. CASTRO, J. C. NEVES, N. M. PEREIRA, A. L. ASSIS, L. A. MONTORO, e G. G. SILVA, “Processo de obtenção de óxido de grafite e de óxido de

- grafeno, produtos e usos”, BR 10 2016 00563 2, mar. 15, 2016
- [76] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, e R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide”, *Chemical Society Reviews*, vol. 39, n° 1. p. 228–240, jan. 2010. doi: 10.1039/b917103g.
- [77] R. Yuan, J. Yuan, Y. Wu, L. Chen, H. Zhou, e J. Chen, “Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation”, *Appl Surf Sci*, vol. 416, p. 868–877, set. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.181.
- [78] A. Chouhan, H. P. Mungse, e O. P. Khatri, “Surface chemistry of graphene and graphene oxide: A versatile route for their dispersion and tribological applications”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 283. Elsevier B.V., set. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cis.2020.102215.
- [79] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, e G. G. Wallace, “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets”, *Nat Nanotechnol*, vol. 3, n° 2, p. 101–105, fev. 2008, doi: 10.1038/nnano.2007.451.
- [80] M. Sohail *et al.*, “Modified and improved Hummer’s synthesis of graphene oxide for capacitors applications”, *Modern Electronic Materials*, vol. 3, n° 3, p. 110–116, set. 2017, doi: 10.1016/j.moem.2017.07.002.
- [81] W. Zhang *et al.*, “Size fractionation of graphene oxide sheets by the polar solvent-selective natural deposition method”, *RSC Adv*, vol. 5, n° 1, p. 146–152, 2015, doi: 10.1039/c4ra08516g.
- [82] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, e J. M. D. Tascón, “Graphene oxide dispersions in organic solvents”, *Langmuir*, vol. 24, n° 19, p. 10560–10564, out. 2008, doi: 10.1021/la801744a.
- [83] M. Hadadian, E. K. Goharshadi, e A. Youssefi, “Electrical conductivity, thermal conductivity, and rheological properties of graphene oxide-based nanofluids”, *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 16, n° 12, dez. 2014, doi: 10.1007/s11051-014-2788-1.
- [84] H. Yang, C. Shan, F. Li, Q. Zhang, D. Han, e L. Niu, “Convenient preparation of tunably loaded chemically converted graphene oxide/epoxy resin nanocomposites from graphene oxide sheets through two-phase extraction”, *J Mater Chem*, vol. 19, n° 46, p. 8856–8860, 2009, doi: 10.1039/b915228h.
- [85] Noorhafanita Norhakim, Sahrim Hj. Ahmad, H. C. Chin, e M. H. Nay, “Mechanical and Thermal Properties of Graphene Oxide Filled Epoxy Nanocomposites”, *Sains Malays*, p. 603–609, 2014.
- [86] F. Gao, S. Zhang, Q. Lv, e B. Yu, “Recent advances in graphene oxide catalyzed organic transformations”, *Chinese Chemical Letters*, vol. 33, n° 5. Elsevier B.V., p. 2354–2362, maio 01, 2022. doi: 10.1016/j.ccllet.2021.10.081.
- [87] Q. Wang, G. D. Qi, Y. Wang, H. Y. Zheng, S. H. Shan, e C. X. Lu, “Research



- progress on the effect of graphene oxide on the properties of cement-based composites”, *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, vol. 36, n° 4. Institute of Metal Research Chinese Academy of Sciences, p. 729–750, ago. 01, 2021. doi: 10.1016/S1872-5805(21)60071-9.
- [88] S. Korkmaz e A. Kariper, “Graphene and graphene oxide based aerogels: Synthesis, characteristics and supercapacitor applications”, *Journal of Energy Storage*, vol. 27. Elsevier Ltd, fev. 01, 2020. doi: 10.1016/j.est.2019.101038.
- [89] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, e L. Sun, “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites”, *Nano Materials Science*, vol. 1, n° 1, p. 31–47, mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [90] T. Seifi e A. Reza Kamali, “Antiviral performance of graphene-based materials with emphasis on COVID-19: A review”, *Medicine in Drug Discovery*, vol. 11. Elsevier B.V., set. 01, 2021. doi: 10.1016/j.medidd.2021.100099.
- [91] W. Xing, H. Li, G. Huang, L. H. Cai, e J. Wu, “Graphene oxide induced crosslinking and reinforcement of elastomers”, *Compos Sci Technol*, vol. 144, p. 223–229, maio 2017, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2017.03.006.
- [92] J. Cui, J. Xu, J. Li, H. Qiu, S. Zheng, e J. Yang, “A crosslinkable graphene oxide in waterborne polyurethane anticorrosive coatings: Experiments and simulation”, *Compos B Eng*, vol. 188, maio 2020, doi: 10.1016/j.compositesb.2020.107889.
- [93] M. I. Sujan *et al.*, “Graphene oxide crosslinker for the enhancement of mechanical properties of polylactic acid”, *Journal of Polymer Science*, vol. 59, n° 11, p. 1043–1054, jun. 2021, doi: 10.1002/pol.20210029.
- [94] D. Patwardhan e E. Prasad, “Epoxy Resin Market: Global Opportunity Analysis and Industry Forecast 2021–2030”, maio 2022.
- [95] Z. Ahmadi, “Nanostructured epoxy adhesives: A review”, *Progress in Organic Coatings*, vol. 135. Elsevier B.V., p. 449–453, out. 01, 2019. doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.06.028.
- [96] *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Netherlands, 1993. doi: 10.1007/978-94-011-2932-9.
- [97] X. Mi *et al.*, “Toughness and its mechanisms in epoxy resins”, *Progress in Materials Science*, vol. 130. Elsevier Ltd, out. 01, 2022. doi: 10.1016/j.pmatsci.2022.100977.
- [98] J.-P. Pascault e R. J. J. Williams, “Epoxy Polymers New Materials and Innovations”.
- [99] D. Chen *et al.*, “A new strategy to improve the toughness of epoxy thermosets by introducing the thermoplastic epoxy”, *Polymer (Guildf)*, vol. 240, fev. 2022,

doi: 10.1016/j.polymer.2022.124518.

- [100] C. E. Corcione, F. Freuli, e A. Maffezzoli, “The aspect ratio of epoxy matrix nanocomposites reinforced with graphene stacks”, *Polym Eng Sci*, vol. 53, n° 3, p. 531–539, mar. 2013, doi: 10.1002/pen.23292.
- [101] M. A. Gimenes Benega, W. M. Silva, M. C. Schnitzler, R. J. Espanhol Andrade, e H. Ribeiro, “Improvements in thermal and mechanical properties of composites based on epoxy-carbon nanomaterials - A brief landscape”, *Polymer Testing*, vol. 98. Elsevier Ltd, jun. 01, 2021. doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107180.
- [102] L. C. Tang *et al.*, “The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites”, *Carbon N Y*, vol. 60, p. 16–27, ago. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.03.050.
- [103] M. Peng, X. Tang, e Y. Zhou, “Fast phase transfer of graphene oxide from water to triglycidyl para-aminophenol for epoxy composites with superior nanosheet dispersion”, *Polymer (Guildf)*, vol. 93, p. 1–8, jun. 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.03.016.
- [104] L. Amirova, A. Surnova, D. Balkaev, D. Musin, R. Amirov, e A. M. Dimiev, “Homogeneous Liquid Phase Transfer of Graphene Oxide into Epoxy Resins”, *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 9, n° 13, p. 11909–11917, abr. 2017, doi: 10.1021/acsami.7b02243.
- [105] J. Zhang e D. Jiang, “Molecular dynamics simulation of mechanical performance of graphene/graphene oxide paper based polymer composites”, *Carbon N Y*, vol. 67, p. 784–791, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2013.10.078.
- [106] C. E. Corcione e M. Frigione, “Characterization of nanocomposites by thermal analysis”, *Materials*, vol. 5, n° 12. p. 2960–2980, 2012. doi: 10.3390/ma5122960.
- [107] D. Ponnamma, D. Rouxel, e S. Thomas, “Spectroscopy-introducing the advantages and application areas in polymer nanocomposites”, em *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*, Elsevier Inc., 2016, p. 1–14. doi: 10.1016/B978-0-323-40183-8.00001-X.
- [108] E. Ivanov *et al.*, “Rheological behavior of graphene/epoxy nanodispersions”, *Applied Rheology*, vol. 27, n° 2, 2017, doi: 10.3933/APPLRHEOL-27-24469.
- [109] Y. Qiao, P. Wang, X. Xue, M. Liu, e S. Xu, “Enhancing the dynamic temperature stability of epoxy with graphene oxide”, *Mechanics of Materials*, vol. 150, nov. 2020, doi: 10.1016/j.mechmat.2020.103593.
- [110] Y. Li *et al.*, “Additive manufacturing high performance graphene-based composites: A review”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 124. Elsevier Ltd, p. 105483, set. 01, 2019. doi: 10.1016/j.compositesa.2019.105483.

- [111] W. Hou, Y. Gao, J. Wang, D. J. Blackwood, e S. Teo, “Recent advances and future perspectives for graphene oxide reinforced epoxy resins”, *Materials Today Communications*, vol. 23. Elsevier Ltd, jun. 01, 2020. doi: 10.1016/j.mtcomm.2019.100883.
- [112] X. Wang, J. Jin, e M. Song, “An investigation of the mechanism of graphene toughening epoxy”, *Carbon N Y*, vol. 65, p. 324–333, dez. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.032.
- [113] A. K. Pathak, M. Borah, A. Gupta, T. Yokozeki, e S. R. Dhakate, “Improved mechanical properties of carbon fiber/graphene oxide-epoxy hybrid composites”, *Compos Sci Technol*, vol. 135, p. 28–38, out. 2016, doi: 10.1016/j.compscitech.2016.09.007.
- [114] M. Jouyandeh *et al.*, “Cure kinetics of epoxy/graphene oxide (GO) nanocomposites: Effect of starch functionalization of GO nanosheets”, *Prog Org Coat*, vol. 136, nov. 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105217.
- [115] J. Fan, J. Yang, H. Li, J. Tian, J. Ye, e Y. Zhao, “Improved exfoliation of surface-functionalized graphene oxide by epoxy monomer and enhanced mechanical properties of epoxy nanocomposites”, *J Mater Sci*, vol. 57, nº 1, p. 366–382, jan. 2022, doi: 10.1007/s10853-021-06580-z.
- [116] T. M. C. dos Reis, J. N. Valencia, A. L. S. Assis, V. G. Castro, e G. G. Silva, “Processo para obtenção de nanocompósito compreendendo óxido de grafeno e resina epóxi e produto”, BR 10 2021 0190 4
- [117] H. Ha e C. J. Ellison, “Polymer/graphene oxide (GO) thermoset composites with GO as a crosslinker”, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 35, nº 2. Springer New York LLC, p. 303–317, fev. 01, 2018. doi: 10.1007/s11814-017-0250-7.
- [118] L. Wei *et al.*, “Functionalized Graphene Oxide as Drug Delivery Systems for Platinum Anticancer Drugs”, *J Pharm Sci*, vol. 110, nº 11, p. 3631–3638, nov. 2021, doi: 10.1016/j.xphs.2021.07.009.
- [119] D. J. Joshi, J. R. Koduru, N. I. Malek, C. M. Hussain, e S. K. Kailasa, “Surface modifications and analytical applications of graphene oxide: A review”, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 144. Elsevier B.V., nov. 01, 2021. doi: 10.1016/j.trac.2021.116448.
- [120] R. K. Layek e A. K. Nandi, “A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene”, *Polymer*, vol. 54, nº 19. Elsevier Ltd, p. 5087–5103, ago. 23, 2013. doi: 10.1016/j.polymer.2013.06.027.
- [121] Y. Zhang *et al.*, “What factors control the mechanical properties of poly (dimethylsiloxane) reinforced with nanosheets of 3-aminopropyltriethoxysilane modified graphene oxide?”, *Polymer (Guildf)*, vol. 54, nº 14, p. 3605–3611, jun. 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2013.04.057.

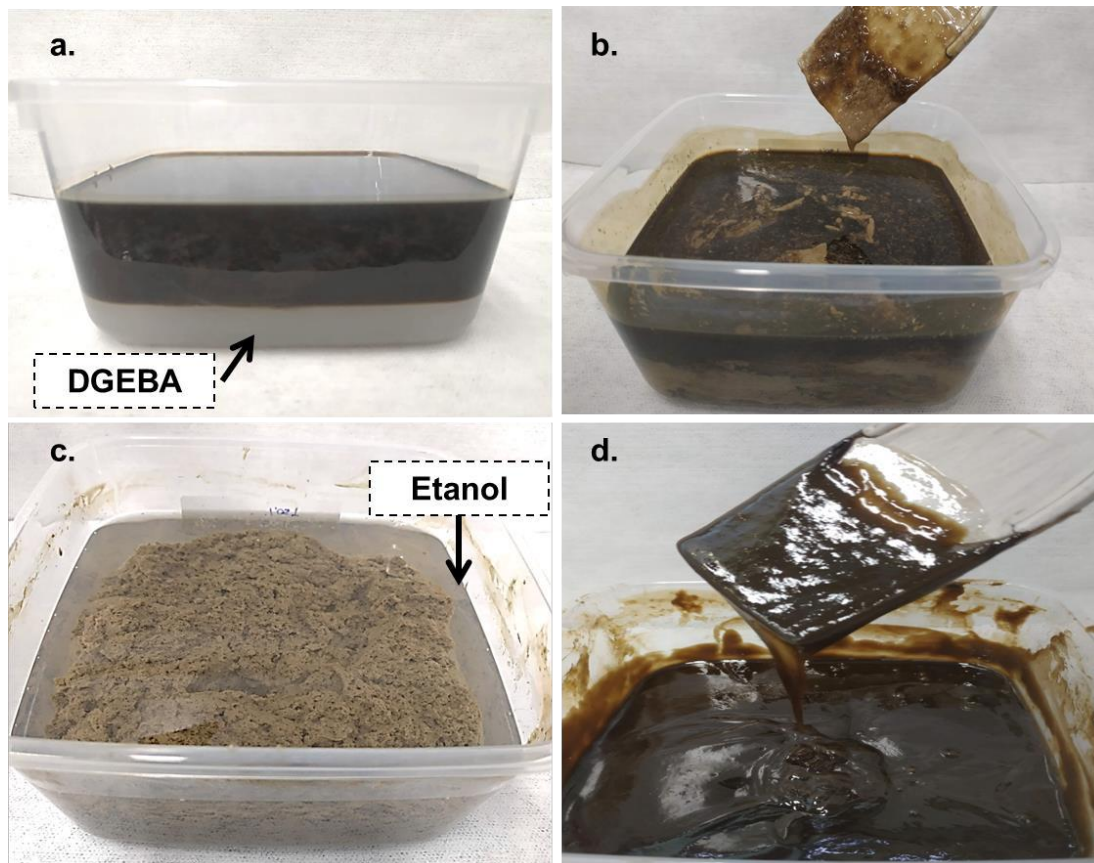
- [122] X. Hu *et al.*, “Preparation and properties of dopamine reduced graphene oxide and its composites of epoxy”, *J Appl Polym Sci*, vol. 131, n° 2, jan. 2014, doi: 10.1002/app.39754.
- [123] V. D. Punetha, Y. M. Ha, Y. O. Kim, Y. C. Jung, e J. W. Cho, “Interaction of photothermal graphene networks with polymer chains and laser-driven photo-actuation behavior of shape memory polyurethane/epoxy/epoxy-functionalized graphene oxide nanocomposites”, *Polymer (Guildf)*, vol. 181, out. 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.121791.
- [124] V. D. Punetha, Y. M. Ha, Y. O. Kim, Y. C. Jung, e J. W. Cho, “Rapid remote actuation in shape memory hyperbranched polyurethane composites using cross-linked photothermal reduced graphene oxide networks”, *Sens Actuators B Chem*, vol. 321, out. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128468.
- [125] H. Shi, D. Shi, C. Li, S. Luan, J. Yin, e R. K. Y. Li, “Preparation of functionalized graphene/SEBS-g-MAH nanocomposites and improvement of its electrical, mechanical properties”, *Mater Lett*, vol. 133, p. 200–203, out. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.06.161.
- [126] M. R. Acocella, C. E. Corcione, A. Giuri, M. Maggio, G. Guerra, e A. Maffezzoli, “Catalytic activity of oxidized carbon black and graphene oxide for the crosslinking of epoxy resins”, *Polymers (Basel)*, vol. 9, n° 4, abr. 2017, doi: 10.3390/polym9040133.
- [127] L. Kan, Z. Xu, e C. Gao, “General avenue to individually dispersed graphene oxide-based two-dimensional molecular brushes by free radical polymerization”, *Macromolecules*, vol. 44, n° 3, p. 444–452, fev. 2011, doi: 10.1021/ma102371d.
- [128] Z. Komeily-Nia *et al.*, “Bifunctional graphene oxide nanosheets for interfacially robust polymer actuators with instant solvent-induced self-folding”, *Polymer (Guildf)*, vol. 186, jan. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2019.122037.
- [129] T. M. C. dos Reis, A. L. Assis, V. G. Castro, e G. G. Silva, “Processo de obtenção de óxido de grafeno e produto”, BR 10 2020 020978 7, out. 13, 2020
- [130] ASTM, “C613 – 19: Standard Test Method for Constituent Content of Composite Prepreg by Soxhlet Extraction”. 2019. doi: 10.1520/C0613-19.
- [131] ASTM, “D2765 – 16: Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics”. 2016. doi: 10.1520/D2765-16.
- [132] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, e J. R. Vyvyan, *Introduction to spectroscopy*. Brooks/Cole, Cengage Learning, 2009.
- [133] J. Nuncira, L. M. Seara, R. D. Sinisterra, V. Caliman, e G. G. Silva, “Long-term colloidal stability of graphene oxide aqueous nanofluids”, *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 28, n° 5, p. 407–417, maio 2020, doi:

10.1080/1536383X.2019.1695250.

- [134] A. Alkhouzaam, H. Qiblawey, M. Khraisheh, M. Atieh, e M. Al-Ghouti, "Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method", *Ceram Int*, vol. 46, n° 15, p. 23997–24007, out. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.06.177.
- [135] N. das M. Pereira, "Preparação e Estudo de Nanocompósitos com Grafenos para Aplicação em Armazenagem Eletroquímica de Energia", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.
- [136] Y. J. Kim *et al.*, "Impact of synthesis routes on the chemical, optical, and electrical properties of graphene oxides and its derivatives", *Current Applied Physics*, vol. 15, n° 11, p. 1435–1444, nov. 2015, doi: 10.1016/j.cap.2015.08.008.
- [137] D. Zhan *et al.*, "Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide", *Carbon N Y*, vol. 49, n° 4, p. 1362–1366, abr. 2011, doi: 10.1016/J.CARBON.2010.12.002.
- [138] J. A. N. Valencia, "Síntese e Estabilidade Coloidal de Nanofluidos (NF) Aquosos de Óxido de grafeno (GO) e Propriedades Reológicas de NF Aquosos de Poliacrilamida-GO", Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- [139] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, e J. Hamilton, "Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies", *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n° 34, p. 17009–17019, set. 2011, doi: 10.1021/jp203741y.
- [140] Y. Wei *et al.*, "Influence of graphene oxide with different oxidation levels on the properties of epoxy composites", *Compos Sci Technol*, vol. 161, p. 74–84, jun. 2018, doi: 10.1016/j.compscitech.2018.04.007.
- [141] B. Xue *et al.*, "Sustainable alternative for bisphenol A epoxy resin high-performance and recyclable lignin-based epoxy vitrimers", *Ind Crops Prod*, vol. 168, set. 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113583.
- [142] S. G. Tan, Z. Ahmad, e W. S. Chow, "Interpenetrating polymer network structured thermosets prepared from epoxidized soybean oil/diglycidyl ether of bisphenol A", *Polym Int*, vol. 63, n° 2, p. 273–279, 2014, doi: 10.1002/pi.4501.
- [143] W. B. Jensen e J. Andraos, "The Origin of the Soxhlet Extractor Question What is the origin of the Soxhlet extractor?", 2007. [Online]. Available: [www.JCE.DivCHED.org](http://www.JCE.DivCHED.org)
- [144] H. N. Minh, N. T. Chinh, T. T. Thanh Van, e T. Hoang, "Ternary nanocomposites based on epoxy, modified silica, and tetrabutyl titanate: Morphology, characteristics, and kinetics of the curing process", *J Appl Polym Sci*, vol. 136, n° 18, maio 2019, doi: 10.1002/app.47412.

- [145] D. Bikiaris, “Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers”, *Thermochimica Acta*, vol. 523, n° 1–2. p. 25–45, ago. 20, 2011. doi: 10.1016/j.tca.2011.06.012.
- [146] R. E. S. Bretas e M. A. D’Ávila, *Reologia de Polímeros Fundidos*, 2ª. São Carlos, SP: EdUSFUSCar - Editora da Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [147] S. v. Canevarolo Jr, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2003.
- [148] Y. H. Chang e K. F. Lin, “Rheological properties of epoxy/MWCNT suspensions associated with the surface modification of MWCNT by physisorption of aromatic ionic salts”, *Mater Chem Phys*, vol. 173, p. 446–451, abr. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.02.036.
- [149] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, e J. R. Youn, “Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites”, *Carbon N Y*, vol. 44, n° 10, p. 1898–1905, ago. 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.02.026.
- [150] S. Wang, M. Tambraparni, J. Qiu, J. Tipton, e D. Dean, “Thermal expansion of graphene composites”, *Macromolecules*, vol. 42, n° 14, p. 5251–5255, jul. 2009, doi: 10.1021/ma900631c.
- [151] J. Zhao, A. B. Morgan, e J. D. Harris, “Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion”, em *Polymer*, set. 2005, vol. 46, n° 20, p. 8641–8660. doi: 10.1016/j.polymer.2005.04.038.

## APÊNDICE A – Fotografias digitais do preparo do masterbach com 1,5% m/m de GO



**Figura A1** – Fotografias digitais das etapas de (a) adição da suspensão de GO em etanol ao recipiente contendo a resina epóxi, (b) homogeneização do sistema por mistura manual, (c) formação de duas novas fases com sedimentação da mistura resina epóxi/DGEBA e separação do etanol no sobrenadante, (d) masterbach com 1,5% m/m de GO após remoção do sobrenadante. Elaborado pela autora.