

Universidade do Vale do Paraíba
Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento
Mestrado Profissional em Processamento de Materiais

Giovanni Moreira Donda

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS RESINA
EPOXÍDICA-NANOPLACAS DE GRAFENO-FIBRA DE CARBONO**

***PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF EPOXY RESIN-GRAPHENE
NANOPATELETS-CARBON FIBER HYBRID COMPOSITES***

São José dos Campos, SP
2024

Giovanni Moreira Donda

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS RESINA
EPOXÍDICA-NANOPLACAS DE GRAFENO-FIBRA DE CARBONO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Mestrado Profissional em Processamento de Materiais, como complementação dos créditos necessários para obtenção do título de Mestre em Processamento de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ivone Regina de Oliveira
Coorientador : Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega

São José dos Campos, SP

2024

TERMO DE AUTORIZAÇÃO DE DIVULGAÇÃO DA OBRA

Ficha catalográfica

Donda, Giovanni Moreira

Produção e caracterização de compósitos híbridos resina epoxídica-nanoplacas de grafeno-fibra de carbono / Giovanni Moreira Donda; orientador, Ivone Regina de Oliveira; co-orientador Fernando dos Santos Ortega. - São José dos Campos, SP, 2024.

78 p.

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais.

Inclui referências

1. Processamento de Materiais. 2. Compósitos híbridos. 3. Resina epoxídica. 4. Nanoplacas de grafeno. 5. Fibras de carbono. I. Oliveira, Ivone Regina de, orient. II. Ortega, Fernando dos Santos, co-orient. III. Universidade do Vale do Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais. IV. Título.

Eu, Giovanni Moreira Donda, autor(a) da obra acima referenciada:

Autorizo a divulgação total ou parcial da obra impressa, digital ou fixada em outro tipo de mídia, bem como, a sua reprodução total ou parcial, devendo o usuário da reprodução atribuir os créditos ao autor da obra, citando a fonte.

Declaro, para todos os fins e efeitos de direito, que o Trabalho foi elaborado respeitando os princípios da moral e da ética e não violou qualquer direito de propriedade intelectual sob pena de responder civil, criminal, ética e profissionalmente por meus atos.

São José dos Campos, 11 de Setembro de 2024.

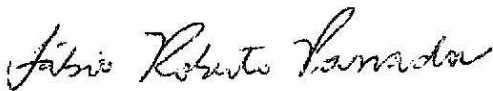


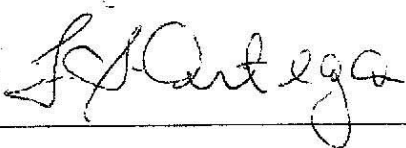
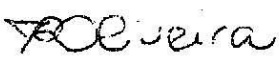
Giovanni Moreira Donda

Autor(a) da Obra

GIOVANNI MOREIRA DONDA

**“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE RESINA EPÓXI
COM NANOPLACAS DE GRAFENO E FIBRA DE CARBONO.”**

Tese aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor, do Programa de Pós-Graduação em Planejamento Urbano e Regional, do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento da Universidade do Vale do Paraíba - Univap, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Fábio Roberto Passador	
Prof. Dr. Daniel Alessander Nono	
Prof. Dr. Liu Yao Cho	
Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega	
Prof.ª Dr.ª Ivone Regina de Oliveira	

Prof.ª Dr.ª Juliana Ferreira Strixino

Diretora do IP&D – Univap

São José dos Campos, 05 de junho de 2024.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Genival e Rosirene, e à minha irmã, Giullia, pela confiança em meu progresso e pelo apoio emocional ao longo de toda essa jornada.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Profa. Dra. Ivone Regina de Oliveira, não somente pela oportunidade em realizar mais esse trabalho ao seu lado, mas também pela orientação especializada, paciência, dedicação e principalmente pela amizade e carinho adquiridos ao longo desses anos. Seu conhecimento profundo e valiosas sugestões foram essenciais para dar forma a esta pesquisa.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Fernando dos Santos Ortega, por todo apoio, suporte, troca de ideias, e por toda atenção dispensada nesses dois anos que se tornou essencial ao decorrer do projeto.

Ao Gabriel Doria, João Vitor, Fernando Ricardo e toda equipe da PENSEA Engenharia e Compósitos, não somente pela parceria e materiais disponibilizados, mas por compartilharem suas ideias, experiências e perspectivas, enriquecendo assim minha abordagem e ampliando minha compreensão na área.

À Bruna, ao Lucas Gregate e ao Nicolás, que sempre estiveram e sempre estarão ao meu lado em qualquer momento da minha vida. Vocês são fruto de mais de dez anos de momentos inesquecíveis, marcantes e, principalmente, pela nossa jornada conjunta, repleta de risos, desafios superados e conquistas compartilhadas. Vocês são a família que eu escolhi levar para toda vida!

À Veronica, minha canga, que se tornou a minha melhor companheira nessa louca e longa experiência acadêmica, e principalmente pela incrível parceria nesses dois anos em todos os altos e baixos. Você fez com que essa caminhada se tornasse mais suave e, acima de tudo, muito mais significativa. Obrigado!

À Isabela, eterna colega de laboratório, que mais do que isso, tornou-se uma das pessoas mais queridas em minha vida. Agradeço imensamente pela colaboração, amizade e todo apoio constante. Sua presença fez toda a diferença, e sou grato por cada momento compartilhado. Você é especial!

À Ângela, Priscila, Amanda, ao Juliano e a todos que me ensinaram tanto e contribuíram para que esse trabalho fosse feito.

À turma do mestrado, pela amizade, troca de experiências, e principalmente pelas risadas e pelos momentos que compartilhamos juntos.

Por fim, quero agradecer também à Univap pela oportunidade oferecida e todo o seu corpo docente, pela dedicação, e por tudo o que aprendi ao longo desses anos.

*Both the man of science and the man of art
live always at the edge of mystery, surrounded by it.
Both always... struggle to make partial order in total chaos.*

(J. R. Oppenheimer)

RESUMO

O uso de materiais relacionados ao grafeno (MRG) como reforço em matrizes poliméricas tem se tornado bastante promissor para a produção de nanocompósitos com propriedades físico-químicas e mecânicas aprimoradas. No setor aeronáutico, o uso de compósitos reforçados com fibras de carbono (CRFC) está em ascensão devido às suas propriedades mecânicas notáveis e flexibilidade no design de peças complexas. Nesse cenário, destaca-se o uso de nanoplacas de grafeno (GNP) e fibra de carbono (FC) como reforços em resinas epoxídicas dado ao aumento da tenacidade à fratura. Assim, este estudo teve como objetivo produzir nanocompósitos à base de resina epoxídica e GNP avaliando diferentes processos de mistura e a influência do teor de GNP adicionado nas propriedades da resina a fim de determinar as melhores condições para a produção de compósitos laminados híbridos reforçados com FC. A caracterização das GNP revelou a sua organização em padrões regulares de empilhamento de nanoplacas, apresentando multicamadas na presença de poucos defeitos. A caracterização dos nanocompósitos quanto ao processo de mistura mostrou que a dispersão por ultrasonicação permitiu uma maior dispersão de GNP na resina, reduzindo aglomerados e aumentando a homogeneidade, sem afetar a estrutura química da resina epoxídica, indicando uma melhor incorporação do nanoreforço na matriz termorrígida. Os ensaios mecânicos de resistência à tração dos nanocompósitos mostraram que embora o módulo de elasticidade não tenha variado significativamente, a ultrasonicação proporcionou um aumento na resistência à fratura, apesar de pequenas variações na tensão de ruptura e na deformação específica de ruptura. A dispersão homogênea de GNP por ultrasonicação contribuiu para melhorar a resistência geral do material, evidenciada pelas micrografias de fratura. Os compósitos laminados híbridos reforçados com FC produzidos pelo processo de *Hand Lay-Up* (laminação manual) apresentaram queda na resistência mecânica do material com a adição de GNP, indicando que as nanoplacas de grafeno podem ter atuado como concentradores de tensão, reduzindo a tensão de ruptura do compósito.

Palavras-chave: compósitos híbridos; resina epoxídica; nanoplacas de grafeno; laminados; fibras de carbono.

ABSTRACT

The use of graphene-related materials (GRM) as reinforcement in polymeric matrices has become highly promising to produce nanocomposites with improved physicochemical and mechanical properties. In the aerospace sector, the use of carbon fiber reinforced composites (CFRP) is on the rise due to their remarkable mechanical properties and flexibility in designing complex parts. In this scenario, the use of graphene nanoplatelets (GNP) and carbon fiber (CF) as reinforcements in epoxy resins stands out due to their susceptibility to fracture. This study aimed to produce epoxy resin-based nanocomposites with GNP, evaluating different mixing processes and the influence of the added GNP content on resin properties to determine the best conditions for producing carbon fiber-reinforced hybrid composite laminates. Characterization of GNP powder revealed its organization in regular nanoplatelet stacking patterns, exhibiting multilayers with few defects. Characterization of nanocomposites regarding the mixing process showed that ultrasonication dispersion allowed for better dispersion of GNP in the resin, reducing agglomerates and increasing homogeneity without affecting the epoxy resin's chemical structure, indicating a better incorporation of the reinforcement in the polymer matrix. Tensile tests of the nanocomposites revealed that although the modulus of elasticity did not vary significantly, ultrasonication provided an increase in fracture resistance, despite slight variations in ultimate tensile strength and deformation at break. The homogeneous dispersion of GNPs through ultrasonication contributed to overall material strength improvement, as evidenced by fracture micrographs. The hybrid laminated composites reinforced with carbon fibers produced by the Hand Lay-Up process (manual lamination) exhibited a decrease in the material's mechanical strength with the addition of GNP, indicating that GNP may have acted as stress concentrators, reducing the composite's breaking stress.

Keywords: hybrid composites; epoxy resin; graphene nanoplatelets; laminates; carbon fibers.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema para classificação de compósitos.....	19
Figura 2 - Estrutura do diglicidil éter do bisfenol A.....	22
Figura 3 – Representação esquematizada de um compósito polimérico reforçado com fibra de carbono.	27
Figura 4 – Estrutura da Grafita.	29
Figura 5 – Alótropos do Carbono: Fulereo (0D), Nanotubo de Carbono (1D) e Grafeno (2D).	30
Figura 6 – Esquema de síntese de grafeno por <i>bottom-up</i> e <i>top-down</i>	31
Figura 7 – Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação de GrO, seguido de esfoliação química para formação de GO, seguido de redução para formação de rGO ou grafeno.	31
Figura 8 – Propriedades do Grafeno.	33
Figura 9 – Dimensões dos corpos de prova conforme ASTM D638 do tipo I.	41
Figura 10 – Molde metálico utilizado para confecção dos corpos de prova conforme ASTM D638 do tipo I.	41
Figura 11 – Etapas do processo de produção de compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono por <i>Hand Lay-up</i>	43
Figura 12 – Dimensões dos corpos de prova conforme ASTM D3039.	43
Figura 13 – Micrografia MEV da superfície do GNP, com aumento de (a) 20.000x e (b) 50.000x.	48
Figura 14 - Difratogramas de raios X das Nanoplacas de Grafeno.	49
Figura 15 – Espectroscopia Raman das Nanoplacas de Grafeno.	51
Figura 16 - Micrografias MEV para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP para os diferentes processos de mistura: agitação manual (M), agitação mecânica (ME) e por ultrasonicação (U).	52
Figura 17 – Fotografias dos nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP para os diferentes processos de mistura: agitação manual (M), agitação mecânica (ME) e por ultrasonicação (U).	52
Figura 18 - Difratogramas de raios X da resina epóxi pura e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP.	54
Figura 19 - Espectros FTIR da resina epóxi pura e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP.	55
Figura 20 – Curvas selecionadas de cada grupo de amostras para exemplificar o comportamento tensão-deformação da resina epóxi e dos nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.	58

Figura 21 – Valores do Módulo de Elasticidade para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.....	59
Figura 22 – Valores médios de tensão de ruptura para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.....	60
Figura 23 – Valores de Deformação Específica de Ruptura para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.....	61
Figura 24 – Valores de Dureza Shore D para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.	62
Figura 25 – Micrografia MEV das fraturas dos nanocompósitos produzidos em diferentes processos de mistura de GNP após a realização dos ensaios mecânicos de resistência à tração, com aumento de 150x e 500x.	64
Figura 26 – Valores de módulo de elasticidade, tensão de ruptura, deformação específica de ruptura e dureza Shore D dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono para a resina epóxi pura e com a adição de 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.	66
Figura 27 – Micrografia MEV das fraturas dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono produzidos em diferentes processos de mistura de GNP após a realização dos ensaios mecânicos de resistência à tração, com aumento de 1000x.....	68

LISTA DE FLUXOGRAMAS

Fluxograma 1 – Principais etapas para produção de Fibras de Carbono.....	26
Fluxograma 2 – Processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi. 38	
Fluxograma 3 – Processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes teores de GNP na resina epóxi.	39
Fluxograma 4 – Processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP quanto à resistência mecânica.	40
Fluxograma 5 – Processo de produção de compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono por <i>Hand Lay-up</i>	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de reforços e suas principais propriedades e aplicações.....	23
Tabela 2 – Tipos de fibras de carbono e suas principais propriedades e aplicações.	27
Tabela 3 – Termos e definições para grafeno e materiais bidimensionais (2D) relacionados.	32
Tabela 4 – Análise química da amostra de GNP.....	36
Tabela 5 - Características da resina epoxídica Araldite GY 260.....	36
Tabela 6 - Características da fibra de carbono CC480.....	37
Tabela 7 - Nanocompósitos Poliméricos obtidos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epoxídica.....	38
Tabela 8 - Nanocompósitos Poliméricos obtidos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP quanto à resistência mecânica.....	40
Tabela 9 – Valores obtidos pela Lei de Bragg e Equação de Scherrer para o ângulo 2θ , distância interplanar (d), FWHM, diâmetro médio das partículas (D) e número de camadas (n) do GNP.	50
Tabela 10 - Densidade Real do GNP, resina epóxi e nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP.	56
Tabela 8 - Nanocompósitos Poliméricos obtidos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP quanto à resistência mecânica.....	57
Tabela 11 – Resultado dos ensaios mecânicos para a resina epoxídica e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.....	57
Tabela 12 – Resultado dos ensaios mecânicos para os compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono e 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.	65

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CDP	Corpos de Prova
FC	Fibra de Carbono
CRFC	Compósitos Reforçados com Fibra de Carbono
NTC	Nanotubos de Carbono
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DRX	Difração de Raios-X
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
GNP	<i>Graphene Nanoplatelets</i> (Nanoplacas de Grafeno)
GO	Óxido de Grafeno
GRM	<i>Graphene-Related Materials</i> (Materiais Relacionados ao Grafeno)
GrO	Óxido de Grafite
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ISO/TS	<i>International Organization for Standardization/Technical Specification</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução
PAN	Poliacrilonitrila
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
UATR	Universal Reflexão Total Atenuada

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Ampere
cm ² /Vs	centímetro quadrado por volt segundo
g	grama
GPa	Giga Pascal
kN	Kilo Newton
kV	quilovolt
mA	miliampere
mg	miligrama
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
mmHg	milímetro de mercúrio
mW	miliwatt
N	Newton
nm	nanômetro
°C	grau celsius
rpm	rotações por minuto
TPa	Terapascal
W/mk	Watt por metro por kelvin
λ	lambda
μm	micrômetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	OBJETIVO GERAL	18
1.1.1	Objetivos Específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	COMPÓSITOS LAMINADOS HÍBRIDOS	19
2.1.1	Matrizes	21
2.1.1.1	<i>Resinas epoxídicas</i>	22
2.1.2	Reforços	23
2.1.2.1	<i>Fibra de Carbono</i>	24
2.2	NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	28
2.2.1	Grafeno e materiais bidimensionais (2D) relacionados	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS.....	36
3.2	PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	37
3.2.1	Avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi	37
3.2.2	Avaliação da influência de diferentes teores de GNP na resina epoxídica ..	38
3.2.3	Avaliação da influência na resistência mecânica em diferentes processos de mistura de GNP	39
3.3	PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS LAMINADOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO	42
3.4	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO	44
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG)	44
3.4.2	Difração de Raios X (DRX)	44
3.4.3	Espectroscopia Raman	45
3.4.4	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	46
3.4.5	Ensaio de Densidade Real	46
3.4.6	Ensaio Mecânicos	46
3.4.6.1	<i>Ensaio de Resistência à Tração</i>	46
3.4.6.2	<i>Ensaio de Dureza Shore D</i>	47
3.4.7	Análise Fractográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ..	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPLACAS DE GRAFENO (GNP)	48
4.1.1	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)	48
4.1.2	Difração de Raios X (DRX)	48
4.1.3	Espectroscopia Raman	50
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA RESINA EPÓXI E DOS NANOCOMPÓSITOS.....	51
4.2.1	Avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi	51
4.2.1.1	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	51
4.2.2	Avaliação da influência de diferentes teores de GNP na resina epóxi	53
4.2.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	53
4.2.2.2	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	54
4.2.2.3	<i>Ensaio de densidade real</i>	55
4.2.3	Avaliação da influência na resistência mecânica em diferentes processos de mistura de GNP	56

4.2.4	Análise Fractográfica	62
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO.....	65
4.3.1	Ensaio Mecânico	65
4.3.2	Análise Fractográfica	67
5	CONCLUSÃO.....	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
7	PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O TRABALHO	71
	REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos relacionados ao uso de nanomateriais na produção de compósitos poliméricos vem se intensificando cada vez mais na área científica e tecnológica, uma vez que a adição de nanopartículas ao polímero permite produzir nanocompósitos com propriedades físico-químicas melhoradas, aumentando significativamente o seu uso na área industrial [1]. Estudos recentes também mostraram que as propriedades finais dos nanocompósitos estão fortemente relacionadas não apenas às propriedades das nanopartículas e da matriz polimérica, como também à dispersão das nanopartículas na matriz, que, muitas vezes, apresentam grande tendência na formação de aglomerados [2].

A aplicação de compósitos poliméricos avançados em componentes estruturais de aeronaves está em constante crescimento. Esse aumento se deve às notáveis propriedades mecânicas que esse material proporciona aos elementos estruturais, bem como à sua capacidade de conferir flexibilidade no design de peças complexas, além de possibilitar a obtenção de propriedades locais específicas [3].

O uso de resina epóxi destaca-se como uma importante matriz polimérica devido a suas altas resistências química e mecânica, como à tração e à compressão, alta aderência às fibras, além da sua elevada aplicabilidade à temperatura ambiente e baixa retração pós-cura [4]. Por outro lado, a estrutura altamente reticulada resultante após o processo de cura, faz com que as resinas epoxídicas sejam frágeis, tornando-se suscetíveis a propagação de trincas e, dependendo da aplicação, sendo necessário a utilização de aditivos a fim de melhorar sua tenacidade [5].

O progresso de compósitos reforçados com fibras de carbono (CRFC) tem atraído uma atenção substancial nas últimas décadas, principalmente devido às suas propriedades mecânicas. Esses compósitos têm encontrado aplicação em uma ampla gama de setores, como aeroespacial, automotivo, construção e energia, nos quais suas características oferecem vantagens significativas [6]. Os CRFC são materiais onde as fibras incorporadas atuam como elementos de suporte de carga, enquanto a matriz polimérica estabiliza sua orientação e as protege contra danos ambientais [7]. As fibras de carbono (FC) têm desempenhado um papel crucial devido à sua relação excepcional entre resistência e peso, resultando em compósitos mais leves, resistentes e duráveis. Isso tem impulsionado uma série de aplicações, substituindo materiais convencionais, como aço, alumínio e ligas, em diversas indústrias [8]. As vantagens adicionais específicas dos compósitos de FC incluem sua durabilidade em condições agressivas, resistência à abrasão e resistência à corrosão [9]. A busca por aprimorar o desempenho dos

compósitos de resina epóxi reforçados com fibra de carbono tem levado pesquisadores a investir em melhorias na matriz polimérica, utilizando, por exemplo, nanopartículas de carbono.

O uso de grafeno e de materiais relacionados ao grafeno (MRG) vêm ganhando bastante destaque na utilização como reforços em matrizes poliméricas devido as suas importantes propriedades, como elevada condutividade elétrica e térmica, leveza, impermeabilidade, grande capacidade em resistir a desgastes da natureza, entre outros [10, 11]. Diante disso, a adição de pequenas concentrações de MRG em matrizes poliméricas pode aprimorar significativamente suas propriedades, em especial se comparado aos materiais microestruturados e nanoestruturados convencionais [12]. No entanto, as propriedades finais de um material laminado de resina epóxi e FC, adicionando MRG para modificar a matriz polimérica leva a necessidade de se estudar as propriedades da matriz polimérica pura e dos materiais laminados, com ou sem adições de MRG.

Nanoplacas de grafeno (GNP) têm se mostrado eficazes como reforços em materiais epoxídicos, resultando em um aumento substancial nas propriedades do material em sua forma mais pura, o que indica um enorme potencial para sua utilização como reforços em matrizes termorrígidas [13]. A combinação de FC, GNP e sistema epoxídico em um compósito laminado híbrido pode resultar em melhorias nas propriedades quando comparado aos compósitos convencionais de FC e resina epóxi [14].

Diante disso, neste trabalho foi avaliado o impacto da introdução de GNP à matriz polimérica de resina epóxi, com uma análise das implicações nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos nanocompósitos resultantes, visando uma compreensão mais abrangente das alterações estruturais e de desempenho decorrentes dessa incorporação. Para avaliar a qualidade dos nanocompósitos produzidos, diferentes processos de mistura (manual, mecânica e por ultrasonicação) foram utilizados devido a importância da dispersão eficaz do nanoreforço na matriz polimérica, uma vez que a adesão interfacial matriz/nanoreforço possui um papel importante nas propriedades finais dos nanocompósitos. Além disso, foram avaliados os efeitos decorrentes da adição de diferentes concentrações de GNP à matriz polimérica, com teores de 0,25; 0,5 e 1,0% em massa. Os nanocompósitos foram avaliados quanto à resistência à tração e dureza em compactos produzidos com diferentes teores de GNP e processos de mistura. A partir da seleção quanto ao processo de mistura e teor de GNP, foram produzidos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono e avaliados quanto à resistência à tração e dureza shore D.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo geral produzir nanocompósitos a base de resina epoxídica e GNP avaliando alguns processos de mistura (manual, mecânico e por ultrasonicação) e a influência do teor de GNP nas propriedades da resina a fim de determinar as melhores condições para a produção de compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono.

1.1.1 Objetivos Específicos

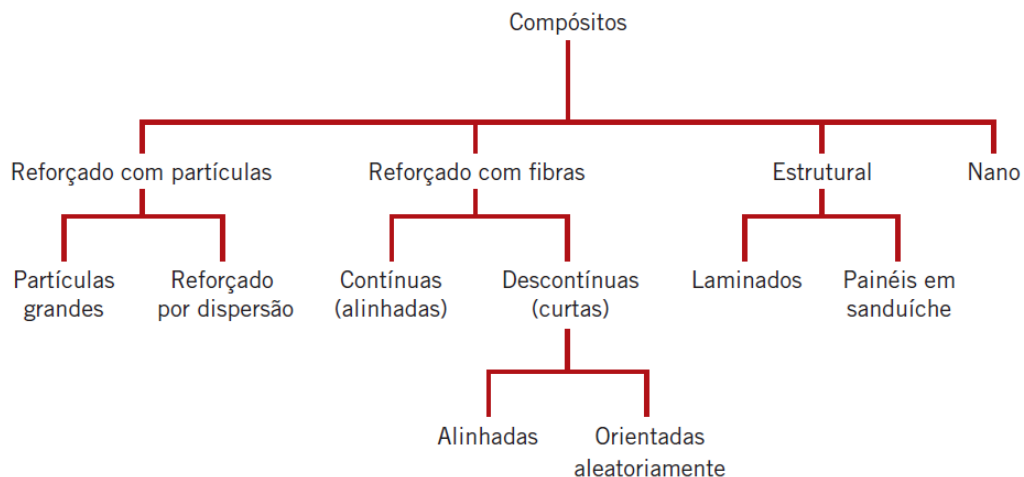
- Caracterizar as GNP utilizadas como nanoreforço por meio de MEV-FEG, DRX e Espectroscopia Raman;
- Produzir nanocompósitos por meio de diferentes processos de mistura de GNP na resina epoxídica (dispersão manual, dispersão por agitação mecânica e dispersão por ultrasonicação) e caracterizá-los por MEV e por imagens fotográficas;
- Avaliar a qualidade da dispersão de GNP à resina epoxídica por meio dos diferentes processos de mistura utilizados, a fim de se produzir nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP (0,25, 0,5 e 1,0% em massa) e caracterizá-los quanto à estrutura (DRX), ligações químicas (FTIR) e densidade real;
- Investigar o efeito da dispersão de GNP em nanocompósitos quanto a resistência mecânica à tração e dureza Shore D e análises fractográficas por MEV;
- Determinar a composição e processo de mistura que oferecem os resultados mais otimizados estudados anteriormente para a produção de compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono e caracterizá-los quanto à resistência mecânica à tração, dureza Shore D e análises fractográficas por MEV.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPÓSITOS LAMINADOS HÍBRIDOS

Como um material composto por várias fases, um compósito apresenta não apenas as características naturais de cada componente, mas também propriedades intermediárias resultantes da criação de uma região de interface [15]. De modo geral, um material compósito é composto por duas fases distintas: a matriz (que pode ser cerâmica, polimérica ou metálica), formada por um material de ductilidade e tenacidade mais elevada, com menor resistência mecânica, e o reforço, ou fase dispersa (que pode consistir em fibras ou partículas utilizadas como carga), geralmente composto por materiais rígidos e resistentes, de baixa tenacidade e ductilidade. Além disso, é necessário que as fases constitutivas sejam quimicamente distintas e estejam separadas por uma interface bem definida [16]. A Figura 1 esquematiza a classificação para os vários tipos de compósitos.

Figura 1 – Esquema para classificação de compósitos.



Fonte: Callister Jr. e Rethwisch [16]

A matriz, em geral, consiste em um material contínuo que recobre o reforço. O compósito reforço/matriz apresenta propriedades distintas e superiores aos materiais que os formam, que resultam de fatores como a geometria da fase dispersa, sua distribuição, orientação, e da compatibilidade interfacial entre os componentes da mistura. É importante que exista afinidade entre os materiais unidos, pois precisam colaborar para lidar com as demandas físicas do ambiente, sendo a união entre eles associada à criação de interações que podem se manifestar

por meio de ligações covalentes, forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas [17].

Outro fator importante que influencia as propriedades finais de um material compósito é a proporção, seja em termos de massa ou volume, do reforço em relação à matriz. Além disso, a maneira como o reforço está distribuído na matriz também se apresenta como um parâmetro fundamental no desempenho desses materiais. De modo geral, pode-se dizer que uma distribuição mais heterogênea favorece a probabilidade de falhas no material, enquanto uma distribuição mais homogênea pode amenizar esses defeitos. A diversidade de combinações possíveis oferece oportunidades para uma ampla variedade de aplicações.

Materiais estruturais avançados formados por múltiplas camadas de fibras contínuas, como fibras de vidro, carbono ou aramida, impregnadas em uma matriz polimérica são classificados como compósitos laminados. Essas camadas são laminadas juntas para formar um material robusto e leve, que oferece uma combinação única de resistência, rigidez e durabilidade. Amplamente utilizados em uma variedade de indústrias, desde aeroespacial e automotiva até esportes e construção civil, os compósitos laminados desempenham um papel fundamental na busca por materiais mais eficientes e sustentáveis, ajudando a impulsionar a inovação e o progresso tecnológico em todo o mundo [16].

A incorporação de dois ou mais materiais de reforço em uma das fases do compósito recebe, ainda, uma nova definição: compósitos híbridos. Podendo apresentar propriedades ainda melhores que os compósitos tradicionais, os compósitos híbridos de matriz polimérica reforçada com fibras (naturais ou sintéticas) com adição de micro ou nanopartículas como reforços estão se tornando cada vez mais populares [18]. A combinação de melhoria em suas propriedades mecânicas e o impacto devido aos avanços obtidos confere aos compósitos híbridos uma ampla utilização em diversas aplicações industriais, desde aeronaves até equipamentos esportivos [19].

O aumento significativo da utilização de polímeros reforçados com FC na indústria aeronáutica decorre, principalmente, do desafio contínuo enfrentado por este setor em alcançar os mais altos níveis de resistência mecânica e rigidez específica entre os materiais disponíveis. A substituição do alumínio por compósitos poliméricos estruturais, por exemplo, resulta em uma redução de peso de 20 a 30%, além de uma redução de 25% nos custos finais de produção das peças. Atualmente, compósitos de fibras contínuas com matrizes termorrígidas são empregados na fabricação de diversos componentes, incluindo partes internas e externas,

nervuras de asas em aeronaves Boeing, portas de trens de aterrissagem, radome do Hércules, flapes, partes estruturais do F-16, bordas de ataque, entre outros [3].

A introdução da hibridização de compósitos laminados na estrutura de aeronaves representou verdadeiramente uma revolução na engenharia de materiais. A fusão de componentes distintos, tanto em termos de forma quanto de composição, resulta em um material com propriedades superiores. No desenvolvimento de compósitos laminados híbridos, temos a capacidade de combinar características que superam aquelas encontradas isoladamente em ligas metálicas, cerâmicas e materiais poliméricos [20]. Portanto, é fundamental conhecer as propriedades químicas e físicas dos diversos materiais os quais constituem o compósito [21].

2.1.1 Matrizes

Comparativamente aos reforços, a matriz geralmente apresenta menor massa específica, resistência mecânica e rigidez. A principal função da matriz é envolver o reforço, desempenhando um papel importante no suporte, proteção e manutenção da fase dispersa. Além disso, a matriz facilita a transferência e distribuição de cargas para o reforço, sendo um dos principais fatores para garantir o bom desempenho dos compósitos. Uma vez que as propriedades finais de um compósito são significativamente influenciadas pelo tipo de material escolhido como matriz e pela sua compatibilidade com o reforço, a interface estabelecida entre eles precisa ser suficiente para garantir uma distribuição eficaz das forças aplicadas ao material, prevenindo falhas prematuras e a separação interfacial [22].

Diversos materiais, como polímeros, cerâmicas, metais e carbonosos têm sido usados como matriz para a produção de compósitos. Atualmente, os compósitos mais avançados e amplamente estudados são os de base polimérica, devido ao baixo custo e facilidade de fabricação quando comparado às matrizes de outras classes de materiais. Para este tipo de aplicação, podem ser utilizados polímeros termoplásticos ou termorrígidos. Os polímeros termoplásticos frequentemente empregados na fabricação de compósitos incluem polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliamidas e poliuretanos. Já os polímeros termorrígidos formam ligações cruzadas durante a reação química de cura, tornando-se não remoldáveis após esse processo. Geralmente, os polímeros termorrígidos são economicamente viáveis, de fácil processamento e de baixa viscosidade quando comparados aos termoplásticos. Dentre os polímeros termorrígidos mais utilizados, destaca-se as resinas epoxídicas, uma vez que, em

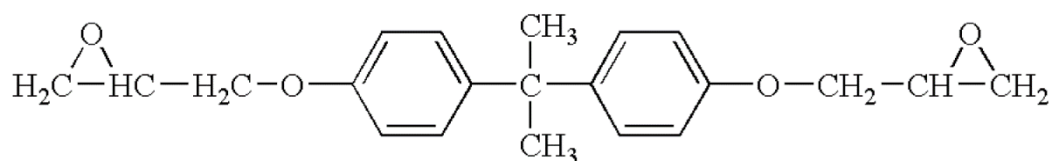
comparação a outras resinas, apresentam boa resistência mecânica, boa aderência e baixa volatilidade durante o processo de cura [23].

Apesar do reforço conferir resistência e rigidez ao compósito, são as propriedades da matriz que determinam o comportamento final do material, além de exercer forte influência na tenacidade e no processamento do material. O uso de polímeros como matriz em materiais compósitos oferece várias vantagens, incluindo leveza, facilidade de processamento, personalização das propriedades, além de serem mais acessíveis economicamente. Essas vantagens os tornam ideais para uma ampla gama de aplicações industriais [21]. Por outro lado, os polímeros apresentam propriedades mecânicas menos atrativas, como baixo módulo de elasticidade e resistência mecânica reduzida quando comparados aos metais e às cerâmicas. Uma estratégia para amenizar esse problema e, conseqüentemente, melhorar suas propriedades é o uso de partículas de rigidez elevada e/ou reforçadas com FC [8].

2.1.1.1 Resinas epoxídicas

Resinas epoxídicas são polímeros termorrígidos sendo as mais utilizadas e estudadas as resinas que possuem como base o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), como mostrado na Figura 2. O processo de cura da resina, onde ocorre retração devido à formação de ligações cruzadas [21], apesar de estar diretamente relacionada com a estrutura química da resina e também com o uso de agentes de cura, assim como as condições de temperatura e pressão durante todo o processo, confere a resina excelentes propriedades, que somadas ao seu baixo custo de produção e de processamento, intensifica o seu uso nas mais diversas áreas de aplicação, em especial na indústria automotiva, eletrônica, naval e aeronáutica [4]. A formação de ligações cruzadas em resinas epoxídicas ocorre pela abertura do anel epóxi, facilitada por um grupo reativo introduzido pelos agentes de cura, também conhecidos como endurecedores. Esses agentes permanecem de maneira robusta na estrutura da resina, exercendo influência nas propriedades do produto resultante [24]

Figura 2 - Estrutura do diglicidil éter do bisfenol A.



Fonte: Dos Santos *et al.* [25]

Entretanto, apesar da resina também apresentar boa adesão quando utilizada com outros materiais, ótima resistência química, e importantes propriedades mecânicas e de isolamento elétricos, também apresenta baixa ductilidade e alta capacidade à propagação de trincas em suas estruturas, uma vez que ocorre a formação de polímeros altamente reticulados durante o processo de cura [4]. Por conta da alta fragilidade das resinas quando submetidos a fraturas, faz-se necessário o uso de reforços estruturais como forma de minimizar esses problemas, sendo os MRG bastante utilizados e recomendados [26]. Além disso, em diversas áreas, incluindo aeroespacial, defesa, construção, automotiva e esportiva, destaca-se o uso de FC como forma de aprimorar não apenas as propriedades mecânicas, mas também conferir uma melhora da resistência e rigidez do material [8].

2.1.2 Reforços

Os reforços em compósitos desempenham um importante papel na melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e outras características. Diversos tipos de reforços são empregados, cada um oferecendo vantagens específicas em diferentes aplicações [16], conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1 – Tipos de reforços e suas principais propriedades e aplicações.

Tipos de Reforços	Propriedades	Aplicações
Fibras de Vidro	Leves, economicamente viáveis, boa resistência à tração e à corrosão	Construção, indústria automotiva e fabricação de barcos
Fibras de Carbono	Alta resistência específica, rigidez e baixo peso	Aeroespacial, esportes de alta performance e componentes automotivos
Fibra de Aramida (Kevlar)	Alta resistência específica, resistência ao impacto e leveza	Equipamentos de proteção pessoal, componentes aeroespaciais e cascos de veículos blindados
Fibras Naturais	Materiais como juta e bambu, leves e biodegradáveis	Indústria automotiva e construção civil

Partículas ou Pós Reforçadores	Melhoria nas propriedades mecânicas e térmicas	Plásticos reforçados e compósitos cerâmicos
Malhas e Tecidos	Facilitam a distribuição uniforme do reforço durante o processo de fabricação	Componentes estruturais e peças de reforço
Nanotubos de Carbono e Nanofibras	Em escala nanométrica, apresentam propriedades mecânicas excepcionais	Componentes eletrônicos e materiais avançados.
Fibras Metálicas	Adicionam propriedades condutoras e resistência à corrosão	Eletrônicos e componentes estruturais
Partículas Cerâmicas	Melhoria de resistência ao desgaste, dureza e resistência térmica	Compósitos cerâmicos e revestimentos
Materiais Relacionados ao Grafeno	Melhoria de resistência mecânica, propriedades elétricas e térmicas e leveza	Indústria aeronáutica, eletrônicos, biotecnologia e materiais estruturais

Fonte: Autor

A escolha do tipo de reforço depende das propriedades desejadas no material final, requisitos da aplicação, custos e processos de fabricação. A combinação adequada de matriz e reforço resulta em compósitos com características otimizadas para diversas necessidades industriais [27]. Neste trabalho, utilizaram-se nanoplacas de grafeno em pó e tecido de FC como reforços em matrizes poliméricas de resina epóxi.

2.1.2.1 *Fibra de Carbono*

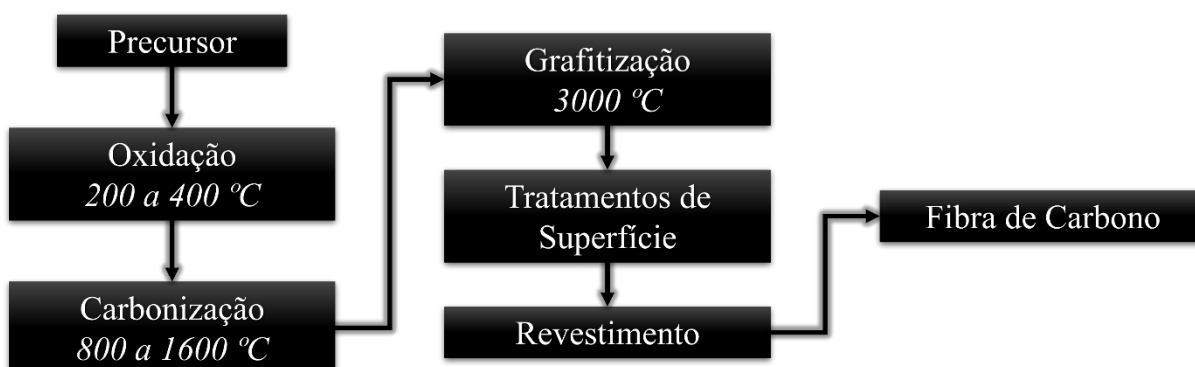
Dentre os reforços estruturais frequentemente empregados, destacam-se as fibras de vidro, de carbono e a aramida. Nesse cenário, as FC são reconhecidas como fibras de alto desempenho, destacando-se por sua estrutura flexível e elevada resistência à ruptura, além de suas propriedades anisotrópicas [23]. A produção de FC emprega tecnologias que dependem da decomposição térmica de fibras orgânicas originadas de materiais precursores, sendo cerca de 90% derivadas do poliácridonitrila (PAN) e, em menor proporção, de raion ou piche. Devido ao custo elevado do PAN, pode-se dizer que aproximadamente 50% do custo de produção de FC está atrelado ao valor do seu precursor [28]. Em cada uma dessas fibras, estruturas

tridimensionais de carbono são dispostas em empilhamento e orientadas ao longo do eixo das fibras [24].

As primeiras fibras produzidas com alto teor de carbono surgiram por volta da segunda metade do século XIX por meio do aquecimento de fibras naturais, como algodão e bambu, para a utilização em lâmpadas incandescentes, até o início dos anos 1900 com a popularização do tungstênio. Anos mais tarde, em 1950, o trabalho sobre FC voltou a ganhar força no Estados Unidos com a criação de um centro de pesquisas na *Union Carbide*, em Ohio, com a produção de FC de alto desempenho a partir de tecidos PAN. A partir de 1960, com o apoio do Japão, empresas como a *Toho Rayon*, *Toray*, *Mitsubishi* e *Nippon Carbon* iniciaram uma liderança em escala global na produção de FC à base de PAN por meio de atividades de desenvolvimento e construções locais de produção. No final da década de 1970, FC melhoradas começaram a ter uma utilização mais ampla no setor aeroespacial [29]. Apesar do avanço, a produção de estruturas fibrosas de carbono era extremamente cara, estimada em vários milhões de dólares por quilo, fazendo com que as FC não conseguissem atingir uma grande variedade de mercados. Somente durante as décadas de 1980 e 1990, com uma redução no preço e, conseqüentemente, um aumento na capacidade de produção, as FC entraram em mercados como esportes e lazer, engenharia civil, turbinas eólicas e, mais recentemente, no mercado automotivo [30].

A produção de FC normalmente ocorre por meio da pirólise controlada das fibras orgânicas precursoras. Inicialmente, os materiais são estabilizados e estirados, seguidos de oxidação entre 200 e 400 °C. Posteriormente, ocorre a carbonização das fibras em temperaturas de 800 a 1600 °C, sem a presença de oxigênio, para eliminação de elementos não-carbonosos. Após essa etapa, tem-se o processo de grafitização, onde os precursores são expostos em temperaturas elevadas de até 3000 °C e estiramento, resultando em uma alongação de 50 a 100%. Finalmente, são realizados tratamentos de superfície oxidativa e, uma vez que apresentam superfície extremamente lisa e grande aplicabilidade em compósitos reforçados com fibras de carbono (CRFC), ocorre o revestimento da FC por meio da aplicação de resinas para melhorar a adesão em compósitos [31]. O Fluxograma 1 esquematiza as principais etapas para o processo de produção de FC.

Fluxograma 1 – Principais etapas para produção de Fibras de Carbono.



Fonte: Adaptado de Pusch e Wohlmann [30]

Dentre as FC comumente utilizadas para produção de CRFC destacam-se os tecidos de fibra de carbono produzidos a partir da tecelagem das fibras individuais de carbono e agrupadas em padrões específicos para criar uma estrutura de tecido, formados por fios verticais, denominados de urdume (U), e fios horizontais, conhecidos como trama (T). Além disso, os tecidos podem ser classificados como bidirecionais ou unidirecionais, dependendo da orientação das fibras dentro do tecido, ou seja, a quantidade de fios presentes no urdume e na trama. Nos tecidos bidirecionais, as fibras de carbono são dispostas em padrões que abrangem tanto a direção longitudinal quanto a direção transversal, resultando em uma distribuição uniforme de fibras ao longo do comprimento e da largura do tecido, apresentando uma mesma quantidade de fios tanto no urdume quanto na trama. Já nos tecidos unidirecionais, as fibras são alinhadas predominantemente em uma única direção, geralmente ao longo do eixo longitudinal, proporcionando uma distribuição concentrada de fibras ao longo dessa direção, apresentando uma maior quantidade de fios no urdume que na trama [32].

A resistência das FC à tração são notavelmente alta devido às fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono, apresentando a melhor resistência mecânica à tração e melhor módulo de Young quando comparada a outras fibras utilizadas como reforço, entre 2,5 - 7 GPa e 200 - 500 GPa, respectivamente, contra 3 GPa e 70 - 130 GPa, para as aramidas, e 2 - 4 GPa e 50 - 80 GPa, para as fibras de vidro [33]. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades das FC e os tipos encontrados no mercado.

Tabela 2 – Tipos de fibras de carbono e suas principais propriedades e aplicações.

Fibra de Carbono	Resistência à Tração (GPa)	Módulo de Young (GPa)
Alta Resistência	3 - 5	200 – 250
Módulo Intermediário	4 - 7	250 – 350
Alto Módulo	2 - 4,5	350 – 450
Módulo Superior	~ 3	> 700

Fonte: Adaptado de Mirdehghan [34]

Além disso, a alta capacidade em manter suas propriedades mesmo em condições de temperatura elevada e umidade confere às fibras de carbono um enorme destaque como reforços estruturais na produção de CRFC. Devido a essas características excepcionais, as fibras de carbono encontram ampla aplicação em compósitos avançados com matriz polimérica, conforme apresentado na Figura 3, sendo empregadas em componentes estruturais de aeronaves e na indústria esportiva [35].

Figura 3 – Representação esquematizada de um compósito polimérico reforçado com fibra de carbono.



Fonte: Adaptado de Nanni e Lopez [36]

2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

A adição de partículas de pequenas dimensões à resina, normalmente em escala micrométrica, tem sido uma prática que vem sendo utilizada na indústria de polímeros ao longo dos anos, como forma de aumentar a área de interação entre matriz/reforço. No entanto, para que haja um impacto significativamente relevante, é necessário uma fração volumétrica elevada de reforço na matriz, em torno de 40 a 60% em massa, o que pode ocasionar efeitos negativos em algumas propriedades da matriz polimérica, como processabilidade, aumento da massa específica e, principalmente, no seu desempenho mecânico ao longo dos anos. Diante disso, vem se tornando cada vez mais frequente a busca pela produção de compósitos com elevado desempenho e baixa concentração de reforço à matriz polimérica, destacando-se o avanço nas pesquisas em nanomateriais, uma vez que possibilitam o uso de reforços em escalas nanométricas, sua melhor dispersão em polímeros e o desenvolvimento de um novo tipo de material compósito: os nanocompósitos poliméricos [37].

Nanocompósitos poliméricos são formados por um reforço em escala nanométrica, de tamanhos inferiores a 100 nm, em pelo menos uma de suas dimensões, tendo chamado bastante atenção nos últimos anos devido a melhora significativa nas propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais de origem quando utilizados isoladamente [4].

De modo geral, pode-se dizer que a propriedade final do nanocompósito polimérico depende, quase que exclusivamente, da maneira como o nanoreforço está disperso na matriz polimérica, que está relacionado com o tamanho, formato, orientação e concentração do reforço na matriz [38]. Além disso, outro fator que influencia diretamente nas propriedades de nanocompósitos é a capacidade de adesão interfacial entre a matriz e o reforço. Uma vez que nanomateriais apresentam área superficial mais elevada, a adesão interfacial entre matriz e nanoreforços apresentam vantagens quando comparado a outros tipos de reforços [39]. Por outro lado, o uso de nanopartículas como reforço aumenta consideravelmente a formação de aglomerados e, conseqüentemente, a presença de concentrações de tensões, que por sua vez tendem a aumentar a fragilidade do material quando sujeito a fraturas [4].

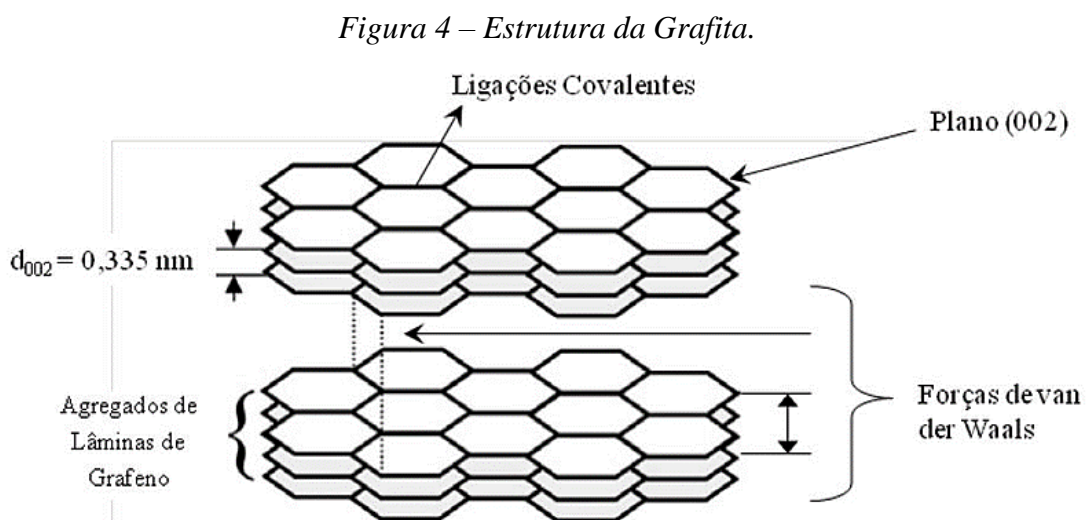
A distribuição uniforme de nanopartículas em matrizes poliméricas é crucial para a produção de nanocompósitos com propriedades excepcionais, sendo fundamental, portanto, investigar e conhecer o mecanismo mais adequado que proporciona uma melhoria no processo de dispersão. Atualmente, existem duas principais abordagens para melhorar a dispersão das

nanopartículas na matriz polimérica: 1) através do tratamento de superfície das nanopartículas; e 2) por meio do aprimoramento no efeito de mistura durante o processo de dispersão [40].

2.2.1 Grafeno e materiais bidimensionais (2D) relacionados

O grafeno foi identificado pela primeira vez por Philip Russel Wallace em 1947. Posteriormente, em 1962, Ulrich Hofmann e Hanns-Peter Boehm deram o nome ao composto, combinando "grafite" com o sufixo "-eno". No entanto, foi somente em 1987 que o termo começou a ser utilizado de forma mais ampla. Finalmente, em 1994, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definiu oficialmente o grafeno como uma única camada da estrutura grafítica. A primeira técnica de isolamento bem-sucedida foi a clivagem micromecânica, descoberta por Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004, pelo qual receberam o Prêmio Nobel de Física em 2010 [41].

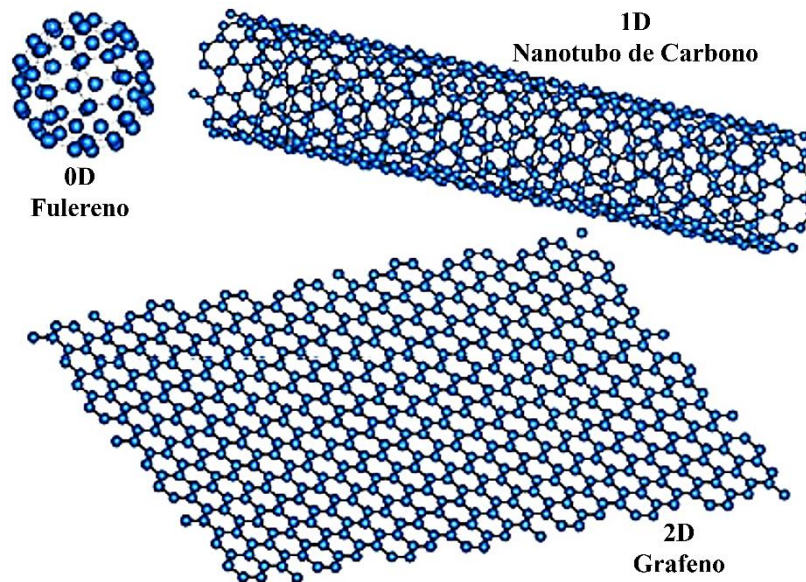
A grafita, popularmente conhecido como grafite, é uma das formas alotrópicas do carbono mais estáveis em condições normais de temperatura e pressão, sendo um material facilmente encontrado na natureza e de bastante abundância [42]. A grafita possui uma estrutura tridimensional com planos hexagonais formados por hibridizações de carbono do tipo sp^2 . Cada plano hexagonal é formado por camadas de grafeno ligadas entre si por forças de van der Waals do tipo dipolo induzido-dipolo induzido, sendo a distância entre as camadas na ordem de 0,335 nm [43], como apresentado na Figura 4.



Fonte: Camargos; Semmer e Da Silva [44]

Por definição da IUPAC, o grafeno é umas formas alotrópicas do carbono de hibridização sp^2 , em que um orbital s é combinado com dois orbitais p (px e py), formando uma estrutura trigonal entre os átomos de carbono, apresentando três ligações σ e uma ligação π . De modo geral, pode-se dizer que o grafeno é um material formado por átomos de carbono de hibridização sp^2 ligados entre si por ligações covalentes e por meio de uma estrutura hexagonal bidimensional [44], sendo as ligações carbono-carbono cerca de 0,142 nm de comprimento [45], como apresentado na Figura 5.

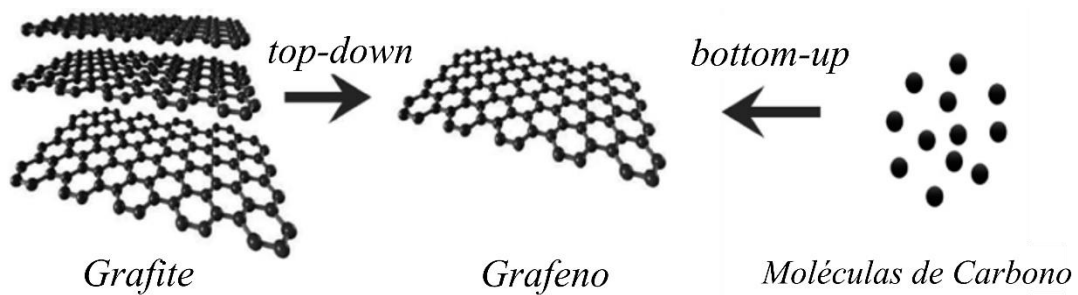
Figura 5 – Alótropos do Carbono: Fulereo (0D), Nanotubo de Carbono (1D) e Grafeno (2D).



Fonte: Adaptado de Soldano; Mahmood e Dujardin [46]

Desde a sua descoberta foram desenvolvidos diversos processos para produzir camadas e filmes finos de grafeno. Estes processos são denominados extração de grafeno, os quais variam de acordo com a pureza e o produto desejado. De modo geral, podemos dizer que existem duas abordagens principais para a síntese do grafeno: *top-down* e *bottom-up*, como apresentado na Figura 6. A abordagem *top-down* envolve a separação das camadas empilhadas de grafite, resultando na produção de folhas individuais ou empilhamentos de grafeno. Por outro lado, a abordagem *bottom-up* envolve a síntese do grafeno a partir de moléculas de carbono simples, como metanol e etanol [47].

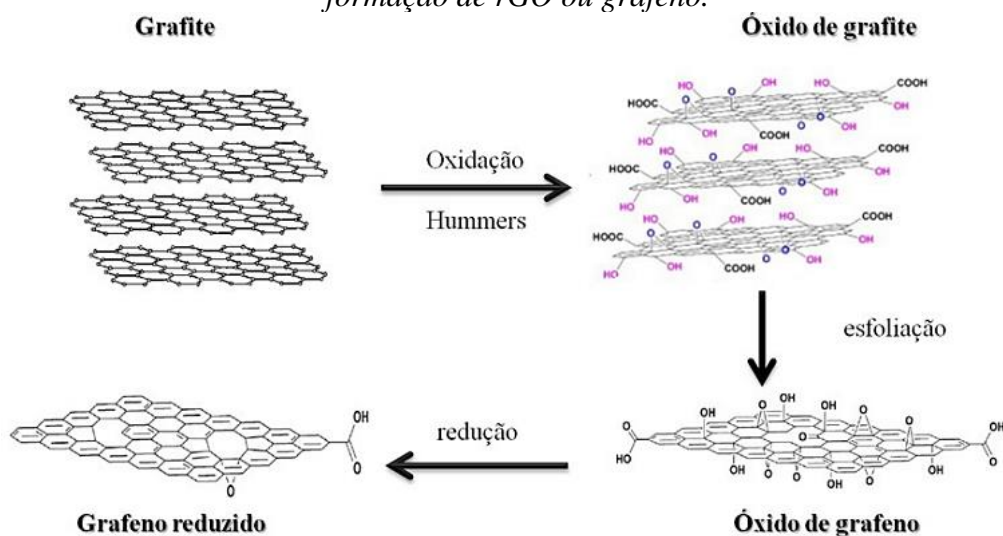
Figura 6 – Esquema de síntese de grafeno por bottom-up e top-down.



Fonte: Adaptado de Dubey *et al.* [48]

Do ponto de vista químico, o grafeno é produzido por meio de duas rotas principais. Uma delas envolve a oxidação do grafite utilizando oxidantes potentes, seguida pela esfoliação via ultrassom para formação do óxido de grafeno (GO – *graphene oxide*). Posteriormente, ocorre uma redução térmica ou química para obter o óxido de grafeno reduzido (rGO – *reduced graphene oxide*) ou grafeno. Outro método consiste na oxidação do grafite com a adição de oxidantes fortes, seguida por um tratamento térmico em micro-ondas para esfoliação e redução simultânea do óxido de grafite (GrO – *graphite oxide*), resultando no rGO ou grafeno. Essa abordagem é considerada uma rota simples e versátil, promissora para uma produção econômica em escala de grafeno [49]. A representação esquemática de todas as etapas para a obtenção do grafeno por meio da esfoliação química é apresentada na Figura 7.

Figura 7 – Representação esquemática do processo de oxidação do grafite para formação de GrO, seguido de esfoliação química para formação de GO, seguido de redução para formação de rGO ou grafeno.



Fonte: Zarbin e Oliveira [50]

Devido aos diferentes métodos de obtenção e a sua influência na pureza do material, assim como a quantidade de camadas do grafeno, diversos pesquisadores e estudos recentes têm considerado o uso da nomenclatura materiais relacionados ao grafeno (MRG), que constituem uma categoria de materiais derivados do carbono, caracterizados por nanomateriais bidimensionais (2D). Apesar de apresentarem defeitos e multicamadas, esses materiais exibem algumas propriedades semelhantes às do grafeno ideal [10, 51]. A Tabela 3 lista os termos e definições para grafeno e materiais bidimensionais (2D) relacionados, conforme a ISO/TS 80004-13:2023 [52].

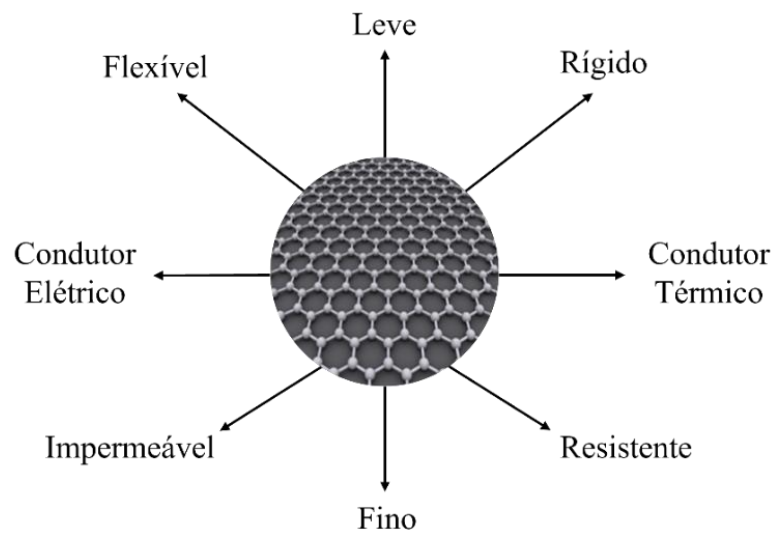
Tabela 3 – Termos e definições para grafeno e materiais bidimensionais (2D) relacionados.

Termos	Definição
Grafeno	
Camada de Grafeno	Única camada de átomos de carbono com cada átomo ligada a três vizinhos
Grafeno de única camada (1LG)	
Grafeno de monocamada	
Grafite	Forma alotrópica do carbono, formado por camadas de grafeno em uma estrutura tridimensional
Bicamada de Grafeno (2LG)	Material bidimensional com duas camadas de grafeno
Tricamada de Grafeno (3LG)	Material bidimensional com três camadas de grafeno
Grafeno de poucas camadas (FLG)	Material bidimensional que consiste em três a dez camadas de grafeno
Nanoplaca de grafeno	Nanoplaca formada por camadas de grafeno com espessuras de 1 a 3 nm e tamanhos laterais entre 100 nm a 100 µm
Nanoplaqueta de grafeno (GNP)	
Óxido de Grafite	Grafite quimicamente modificado por oxidação
Óxido de Grafeno (GO)	Grafeno quimicamente modificado por oxidação e esfoliação de grafite
Óxido de Grafeno Reduzido (rGO)	Óxido de grafeno quimicamente modificado por redução e com teor reduzido de oxigênio

Fonte: Adaptado da ABNT ISO/TS 80004-13:2023 [52]

Na área dos materiais, o grafeno se destaca como forte candidato às mais variadas áreas de aplicações devido suas propriedades únicas e desejáveis, como esquematizado na Figura 8. Suas propriedades térmicas, mecânicas, ópticas e elétricas fazem do grafeno um material de extensa aplicabilidade, em especial na área de nanotecnologia [43], apresentando uma condutividade elétrica bastante similar ao cobre, além de ser um dos mais excelentes condutores de calor quando comparado aos demais materiais já conhecidos.

Figura 8 – Propriedades do Grafeno.



Fonte: Autor

A mobilidade eletrônica dos átomos de carbono no grafeno, que também está relacionada com a sua capacidade em conduzir corrente elétrica, possui uma velocidade de cerca de 200.000 cm^2/Vs , sendo um dos maiores valores obtidos para mobilidade eletrônica de qualquer material sólido já conhecido, sendo superior até mesmo que os nanotubos de carbono (NTC). Além disso, quando se compara o grafeno aos NTC, são encontrados valores superiores de condutividade elétrica dos mesmos à temperatura ambiente, com o grafeno apresentando cerca de 4.840 W/mk e 5.300 W/mk , enquanto os NTC de parede simples, com 2,6 μm de comprimento e 1,7 nm de diâmetro, apresentam valores próximos a 3.500 W/mk [42].

As propriedades elásticas e intrínsecas do grafeno também tornam o material um grande referencial no mercado dos materiais, uma vez que estudos recentes [53] realizados por caracterizações de nano lâminas de grafeno apresentaram módulo de elasticidade com cerca de 1 TPa e resistência mecânica próxima de 130 GPa.

Além disso, o óxido de grafeno (GO), formado pelo empilhamento de camadas de grafeno, também possui bastante utilidade para esse tipo de aplicação devido alguma de suas

propriedades. Apesar de apresentar defeitos na rede cristalina por conta da etapa da esfoliação química do grafite, o GO apresenta elevada rigidez em torno de 0,25 TPa [24].

Nanoplaquetas de grafeno (GNP), por sua vez, possuem características atrativas que as tornam opções interessantes para substituição de cargas nanoestruturadas de materiais carbonosos já utilizados na engenharia dos materiais, como o negro de fumo, NTC e ao próprio grafeno de monocamada, que possui uma síntese mais complexa e, conseqüentemente, uma difícil produção em larga escala quando comparado a GNP [14, 54]. Em virtude de sua leveza, possuem uma enorme vantagem para produção de compósitos nanoestruturados, uma vez que são facilmente incorporados de maneira mais eficaz em matrizes poliméricas [55]. Sobretudo, devido ao seu baixo custo, são mais viáveis economicamente quando comparadas às nanofibras de carbono e NTC, e ainda assim apresentam capacidades similares na melhoria das propriedades mecânicas de polímeros e, conseqüentemente, tornando a GNP um excelente candidato para a produção de nanocompósitos poliméricos [56].

A adição de pequenas concentrações de MRG tem se mostrado eficiente na produção de nanocompósitos poliméricos em diversas pesquisas e estudos científicos como forma de entender as mudanças causadas em suas propriedades quando comparada às propriedades isoladas dos materiais utilizados como reforço e como matriz. Kunrath *et al.* (2013) promoveu avaliar o efeito da dispersão de nanoplaquetas de grafeno (GNP) na matriz polimérica e, conseqüentemente, a formação de aglomerados em nanocompósitos, realizando a dispersão de GNP na resina epóxi por agitação manual e por ultrasonicação. Além disso, também foram analisados os efeitos de diferentes concentrações de GNP com teores de 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0% em massa. Os resultados obtidos mostraram que as dispersões realizadas por agitação manual foram menos eficazes que as dispersões por ultrasonicação, uma vez que o ultrassom permitiu promover uma menor aglomeração de GNP na matriz polimérica. Além disso, também foi observado um aumento na dureza dos nanocompósitos para concentrações abaixo de 0,5% em massa, e uma diminuição para concentrações superiores a 0,5% em massa devido à formação de aglomerados. Esse fato também pôde ser observado para os ensaios de resistência ao impacto, à tração e ao módulo de elasticidade, onde houve um aumento dos valores em relação à resina pura para concentrações menores de GNP, e uma diminuição para concentrações superiores a 0,5% em massa, estando relacionados com a qualidade da dispersão e a formação de aglomerados [1].

O estudo apresentado por Silva *et al.* (2013) consistiu em produzir uma série de nanocompósitos de matriz epoxídica a partir de diferentes fontes de grafite natural: grafite

sonificado (GS), óxido de grafite (OG) e óxido de grafite expandido (OGE), produzidos pela adição de 0,1% em massa de GS, OG e OGE à resina epoxídica. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos produzidos com adição de GS apresentaram coloração mais escuras nas imagens de MET quando comparado às amostras com OGE, podendo-se observar uma maior presença de flocos GS. A análise por difratometria de raios X permitiu observar a presença de um halo amorfo em todos os nanocompósitos para o ângulo 2θ entre 15 e 30°, característico da resina epóxi. Por outro lado, na amostra com adição de GS, pôde-se observar a presença de um pico em $2\theta = 30,9^\circ$, característico do grafite, associado ao plano cristalino (002). Por fim, observou-se um aumento da resistência à tração para o nanocompósito com adição de OGE, além de um valor inferior para o módulo de elasticidade [4].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Nanoplacas de Grafeno (GNP):

A Tabela 4 apresenta a composição química de GNP conforme fornecida pela *Graphen*. Além disso, conforme a ficha de dados técnicos, a GNP disponibilizado possui de 30 a 50 camadas de grafeno, classificado como nanografite. Nesse trabalho, porém, utilizou-se o termo nanoplacas de grafeno (GNP)

Tabela 4 – Análise química da amostra de GNP.

Amostra	Concentração (% m/m)		
	C	O	Outros (K, Al, S, Ni, Cl, Si, Mg, Fe, Cr)
GNP	99,42	< 0,05	0,576

Fonte: Autor

- Resina Epóxi:

Resina de especificação Araldite GY 260 à base de bisfenol-A (DGEBA) e o endurecedor Aradur 2963 à base de amina cicloalifática, da Hustman. Foi seguida a proporção de 100 g da resina para 45 g do endurecedor, conforme proposto pelo fabricante. A Tabela 5 apresenta algumas características da resina epoxídica Araldite GY 260.

Tabela 5 - Características da resina epoxídica Araldite GY 260.

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

Fonte: Autor

- Tecido de Fibra de Carbono:

A Tabela 6 apresenta algumas características da fibra de carbono CC480.

Tabela 6 - Características da fibra de carbono CC480.

Amostra	Peso Nominal (g/m²)	Espessura Nominal (mm)	Unidirecionalidade U x T (%)
Fibra de Carbono	480	0,62	50 x 50

Fonte: Autor

Todos os materiais utilizados nesse trabalho foram gentilmente cedidos pela empresa PENSA Engenharia e Compósitos.

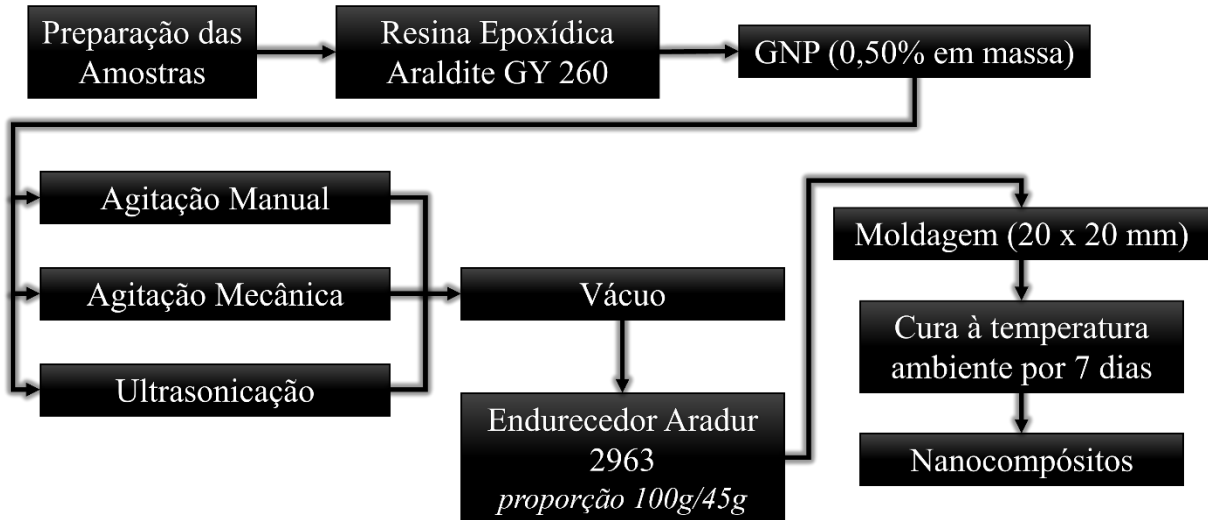
3.2 PREPARAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

3.2.1 Avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi

Inicialmente, adicionaram-se partículas de GNP em pó (0,5% em massa) à matriz polimérica a fim de avaliar o processo de mistura: (a) manual (M) com o auxílio de um bastão de vidro até completa homogeneização, (b) agitação mecânica (ME) com hélice de 4 pás de fluxo axial em um agitador mecânico da marca Marconi, modelo MA 1039, com velocidade de 250 rpm por 30 min e (c) por ultrasonicação (U) em banho de gelo da marca Sonics Vibra-cell, modelo VCX 500, durante 30 min a uma amplitude de 40%. Após a incorporação do nanoreforço na matriz polimérica, a mistura foi submetida a vácuo a -0,5 bar por 20 min à temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se o endurecedor ao sistema (100g de resina para 45g de endurecedor, conforme proposto pelo fabricante) e, com o auxílio de um bastão de vidro, realizou-se agitação manual por alguns minutos para garantir uma completa incorporação. A mistura então foi vertida em moldes de silicone de dimensões 20 x 20 mm para a moldagem dos corpos de prova, os quais foram curados à temperatura ambiente por cerca de sete dias, conforme sugerido pelo fabricante. O Fluxograma 2 exemplifica o processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi. Os nanocompósitos resultantes foram classificados como M 0,5, ME 0,5

e U 0,5, conforme mostrado na Tabela 7, e avaliados por MEV e por imagens fotográficas (descritas adiante).

Fluxograma 2 – Processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi.



Fonte: Autor

Tabela 7 - Nanocompósitos Poliméricos obtidos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epoxídica.

Amostra	Dispersão de GNP-Resina
M 0,5	Manual
ME 0,5	Agitação Mecânica
U 0,5	Ultrasonicação

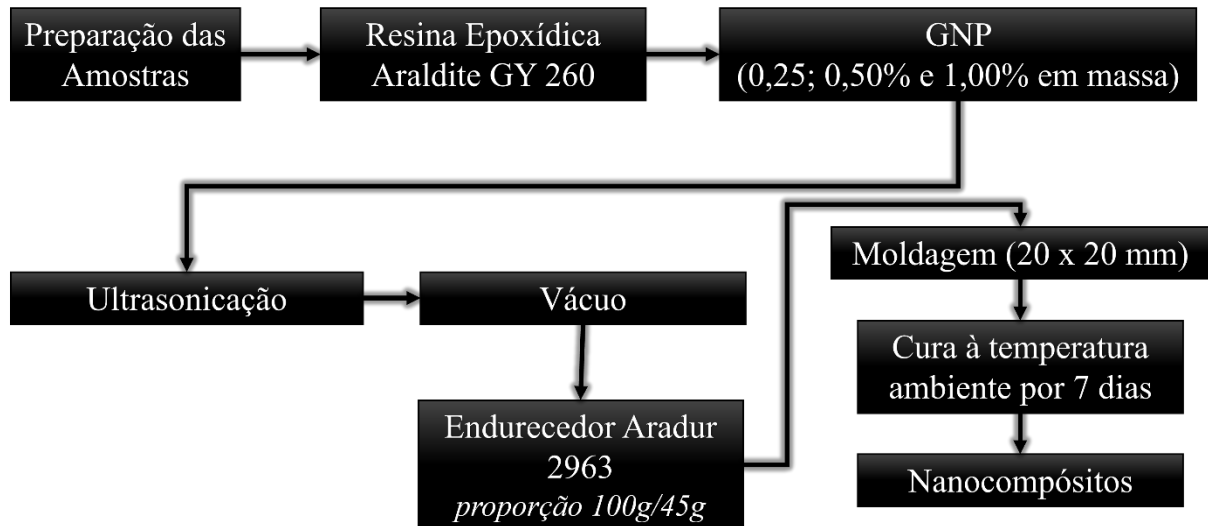
Fonte: Autor

3.2.2 Avaliação da influência de diferentes teores de GNP na resina epoxídica

Após selecionado o processo de mistura por ultrasonicação, adicionaram-se diferentes concentrações de GNP (0,25, 0,5 e 1,0% em massa) na matriz polimérica conforme o processo descrito anteriormente. O Fluxograma 3 exemplifica o processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes teores de GNP na resina epóxi. Os nanocompósitos resultantes foram classificados como U 0,25, U 0,5 E U 1,0 e

caracterizados quanto à estrutura, por difração de raios-X (DRX), presença de grupos funcionais (FTIR) e densidade real (descritas adiante).

Fluxograma 3 – Processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes teores de GNP na resina epóxi.

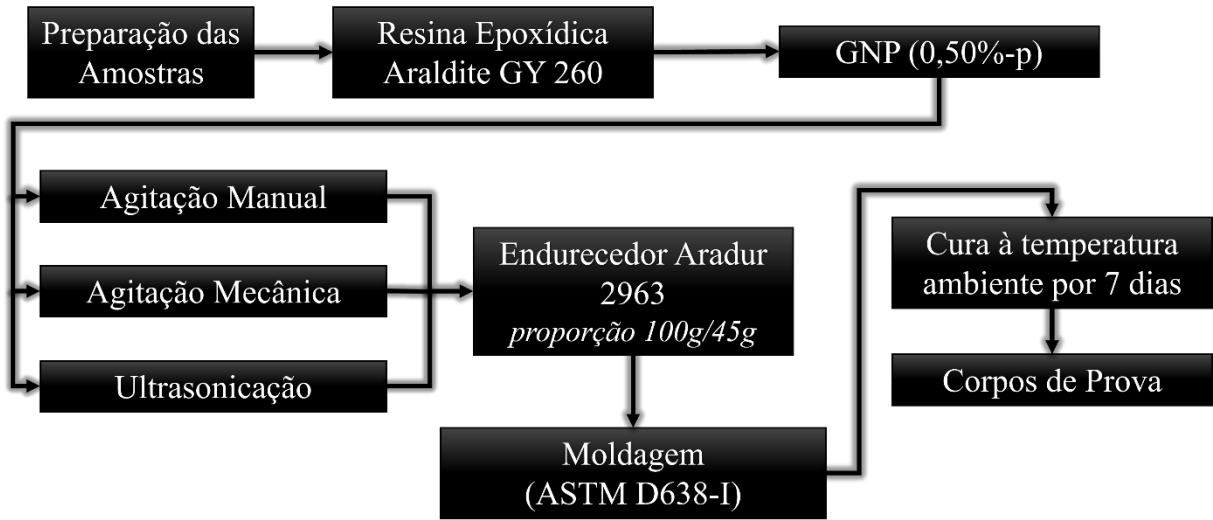


Fonte: Autor

3.2.3 Avaliação da influência na resistência mecânica em diferentes processos de mistura de GNP

Para avaliação da resistência mecânica nos nanocompósitos, a adição de GNP (0,5% em massa) foi realizada por diferentes processos de mistura na resina e no endurecedor, além de diferentes processos de incorporação de endurecedor-resina (E-R), como mostrado na Tabela 8. Após a adição do endurecedor, a mistura foi vertida em molde metálico (disponibilizado pela PENSA Engenharia e Compósitos), utilizando-se previamente cera desmoldante em toda a peça, de dimensões conforme prevista na norma ASTM D638 do tipo I, como mostrado nas Figuras 9 e 10, e curadas à temperatura ambiente por cerca de sete dias, conforme proposto pelo fabricante. O Fluxograma 4 exemplifica o processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação na resistência mecânica em diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi. Os corpos de prova produzidos foram classificados como R, M (R), ME (R), U (R), U-M (E) e U-ME (E), conforme mostrado na Tabela 8, e avaliados quanto a resistência mecânica à tração, dureza shore D e análise fractográfica por MEV (descritas adiante).

Fluxograma 4 – Processo de preparação dos nanocompósitos poliméricos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP quanto à resistência mecânica.



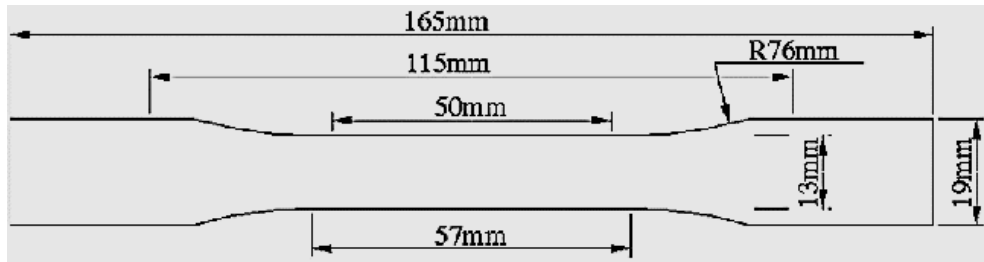
Fonte: Autor

Tabela 8 - Nanocompósitos Poliméricos obtidos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP quanto à resistência mecânica.

Amostra	Dispersão de GNP e Incorporação E-R
R	Dispersão de GNP na resina (R) por agitação manual (M), agitação mecânica (ME) e ultrasonicação (U)
M (R)	seguido de incorporação E-R por agitação manual
ME (R)	
U (R)	
U-M (E)	Dispersão de GNP no endurecedor (E) seguido de incorporação E-R por agitação manual (M) e agitação mecânica (ME)
U-ME (E)	

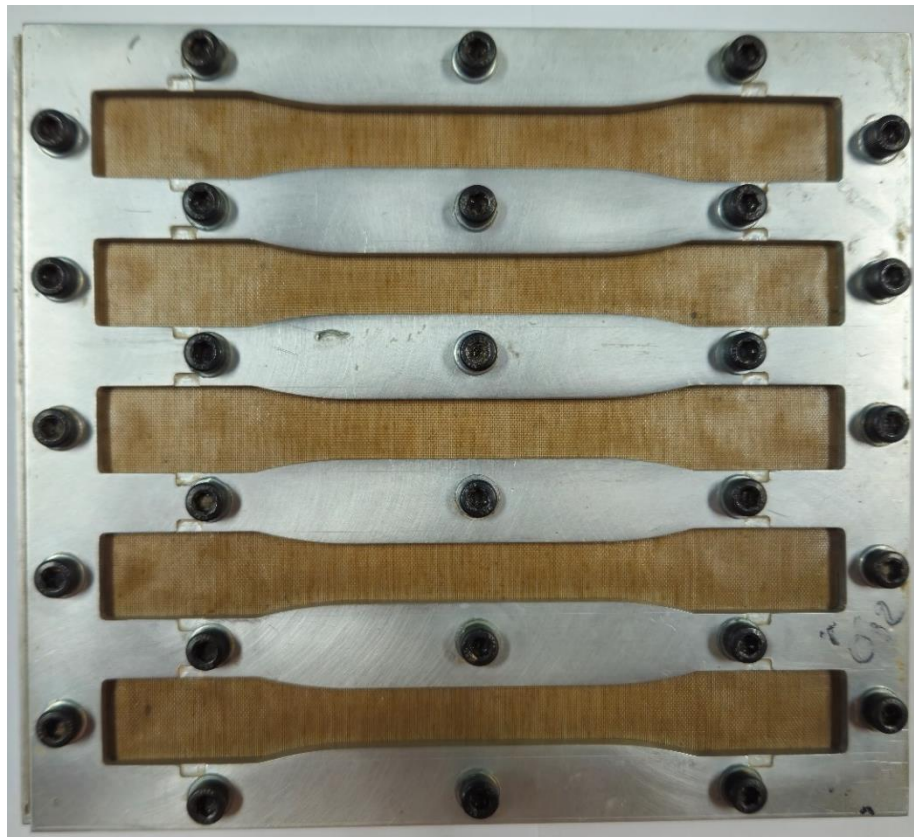
Fonte: Autor

Figura 9 – Dimensões dos corpos de prova conforme ASTM D638 do tipo I.



Fonte: Infinita Lab

Figura 10 – Molde metálico utilizado para confecção dos corpos de prova conforme ASTM D638 do tipo I.



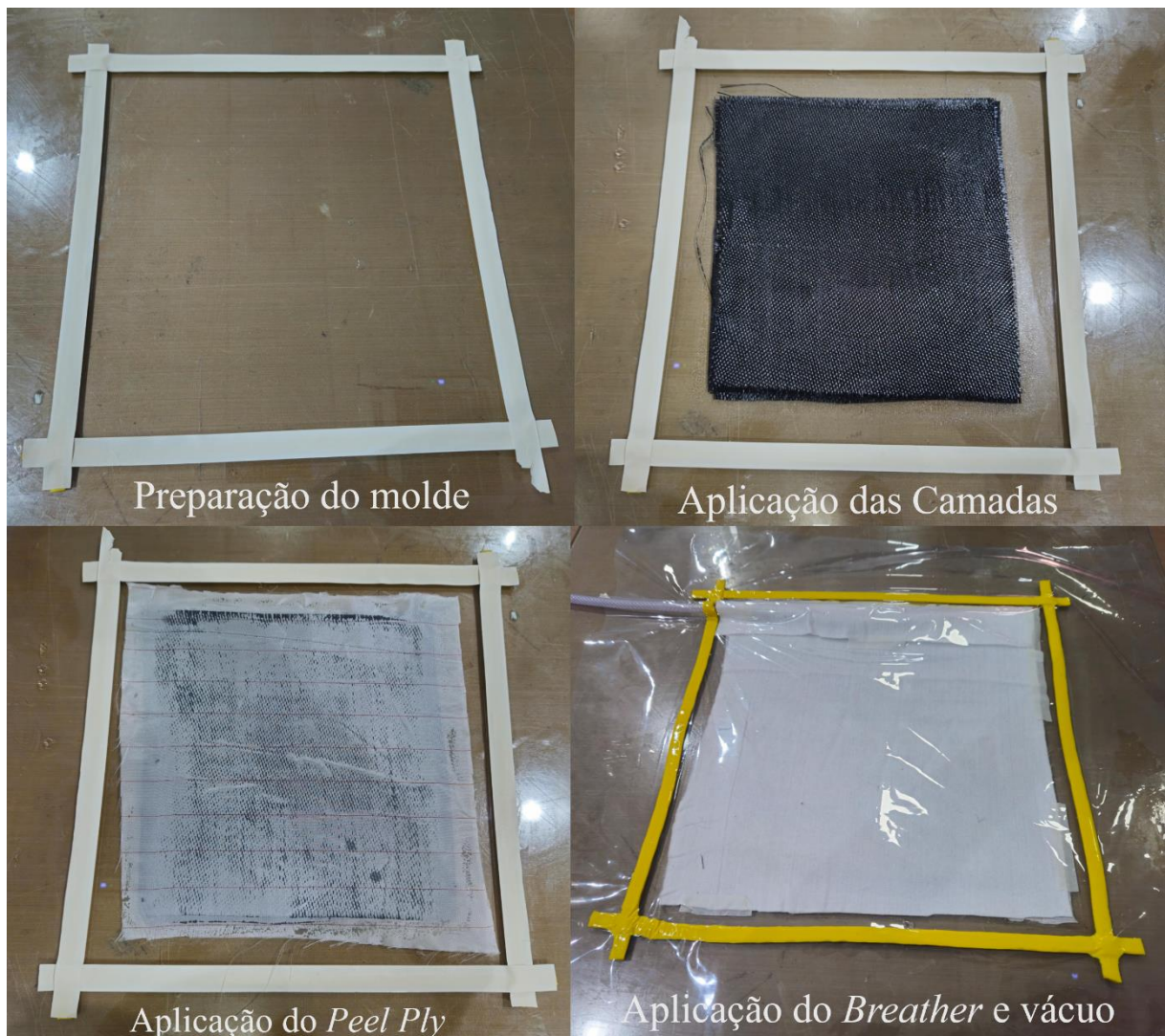
Fonte: Autor

3.3 PRODUÇÃO DE COMPÓSITOS LAMINADOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO

A produção de compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono para a avaliação da influência do processo de mistura de GNP na resistência mecânica ocorreu a partir dos resultados preliminares obtidos com os ensaios anteriores realizados com a resina, endurecedor e GNP, além da adição de tecido de fibra de carbono. Os laminados foram produzidos pelo processo de *Hand Lay-Up* (laminação manual) sem a adição de GNP ou com a adição de 0,5% de GNP ao endurecedor, seguido de incorporação endurecedor-resina por agitação manual e agitação mecânica. Inicialmente, prepararam-se três superfícies em placas de vidro nas dimensões de 300 mm por 300 mm cada e aplicada três camadas de cera desmoldante dentro da área demarcada para laminação. Após a preparação do molde, aplicou-se uma camada fina da mistura endurecedor-resina (com ou sem adição de GNP) em cada uma das placas de superfícies planas e limpas. Posteriormente, colocou-se o tecido de fibra de carbono sobre a mistura endurecedor-resina (com ou sem adição de GNP), repetindo esse processo com a utilização de um total de quatro camadas de tecido de fibra de carbono, atingindo a espessura desejada. A fim de se garantir uma impregnação mais adequada da mistura nos tecidos, utilizaram-se rolos de laminação para compactar as camadas. Em seguida, aplicou-se tecido *peel ply*, para auxiliar na desmoldagem final, seguido de tecido *breather*, para permitir a saída de gases durante o processo de cura. Por fim, realizou-se bolsa a vácuo a -500 mmHg, com o uso de fita selante *tape* (bambam) para fixação, para eliminação de bolhas até endurecimento, e curadas à temperatura ambiente por cerca de sete dias, conforme proposto pelo fabricante. O Fluxograma 5 exemplifica o processo de produção dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono por *Hand Lay-up*, enquanto a Figura 11 apresenta as etapas realizadas.

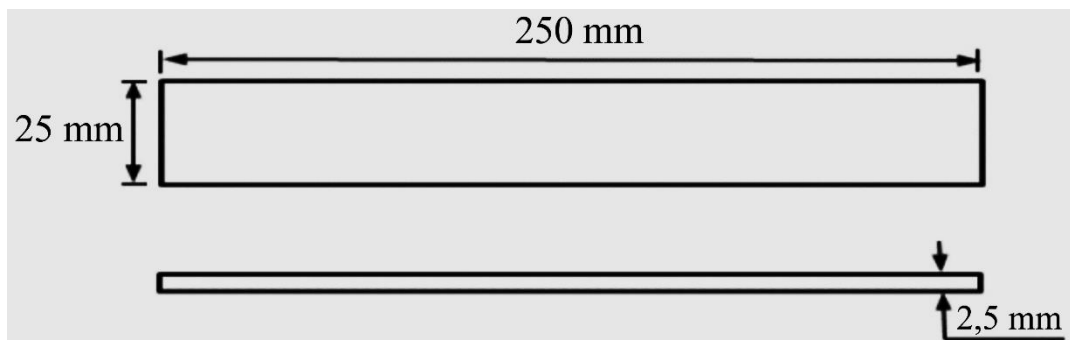
Os laminados produzidos foram recortados com disco de serra na empresa Alltec – Materiais Compostos, seguindo as dimensões prevista na norma ASTM D3039, conforme mostrado na Figura 12. Os corpos de prova produzidos foram classificados como L (laminado), L + U-M (laminado, dispersão por ultrassom e mistura manual) e L + U-ME (laminado, dispersão por ultrassom e mistura mecânica) e avaliados quanto a resistência mecânica à tração, dureza Shore D e análise fractográfica por MEV (descritas adiante).

Figura 11 – Etapas do processo de produção de compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono por Hand Lay-up.



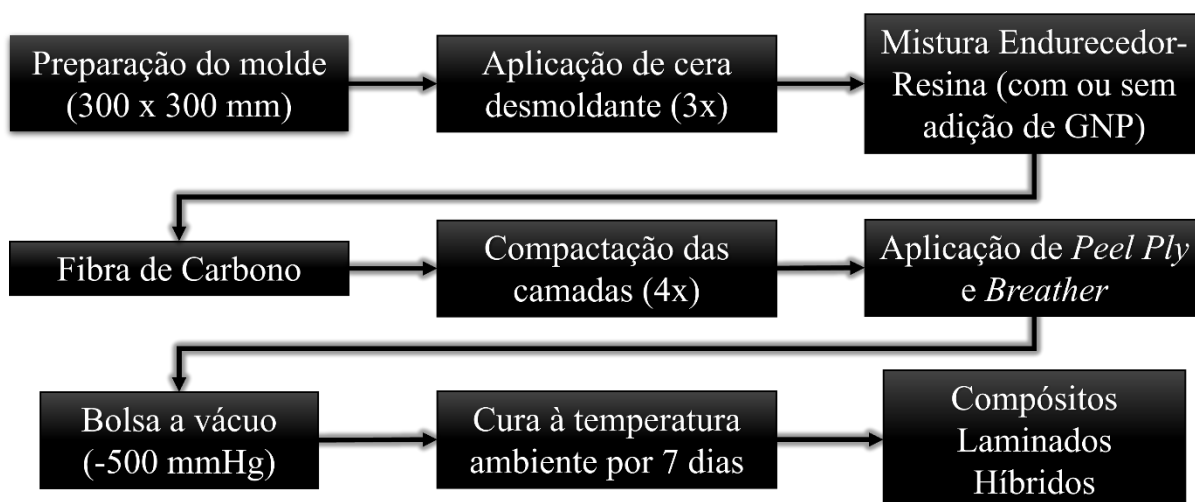
Fonte: Autor

Figura 12 – Dimensões dos corpos de prova conforme ASTM D3039.



Fonte: Adaptado de Abass; Hunain e Khudair [56]

Fluxograma 5 – Processo de produção de compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono por Hand Lay-up.



Fonte: Autor

3.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Neste item, foram abordadas as técnicas empregadas e os parâmetros aplicados durante o experimento.

3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A morfologia da GNP foi verificada por MEV-FEG em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo, da marca Tescan, modelo Mira 3. Inicialmente as amostras foram preparadas e coladas em *stubs*, com o auxílio de uma fita adesiva condutora de carbono, e então metalizadas com uma camada de ouro no equipamento Emitech K550X.

3.4.2 Difração de Raios X (DRX)

As análises de DRX da GNP e das amostras para avaliação da influência de diferentes teores de GNP foram obtidas em um difratômetro de raios X, da marca Shimadzu, modelo XRD-6100, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$. O ensaio foi realizado a uma varredura 2θ de 10 a 80°, a uma velocidade de 2 graus/min, a partir de uma fenda de 0,3 mm. O comprimento de onda utilizado foi de $\lambda=1,54 \text{ \AA}$, voltagem de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA. A distância interplanar (d) das camadas de GNP assim como o diâmetro médio das partículas (D) foram calculadas

pela Lei de Bragg (Equação 1) e pela Equação de Scherer (Equação 2), respectivamente, onde d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda da fonte de radiação utilizada ($\text{Cu} = 0,154 \text{ nm}$), θ é a metade do ângulo de difração correspondente, D é diâmetro médio das partículas, k é uma constante que tem o valor de 0,9 devido à estrutura planar gráfica e β é a largura total à meia altura (FWHM – *Full width at half maximum*) do máximo do pico de difração em radianos [57].

$$d = \frac{\lambda}{2\text{sen } \theta} \quad 1$$

$$D = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos \theta} \quad 2$$

Para o cálculo de FWHM em radianos, utilizou-se a Equação 3, onde β' é a FWHM em grau ($^\circ$).

$$\beta = \frac{\beta' \times 2 \times \pi}{360} \quad 3$$

Por fim, o número de camadas de grafeno (n , Equação 4) foi obtido por meio de uma combinação entre a Lei de Bragg (Equação 1) e pela Lei de Scherer (Equação 2).

$$n = \frac{D}{d} \quad 4$$

3.4.3 Espectroscopia Raman

A análise por Espectroscopia Raman da GNP foi realizada em um espectrômetro Raman, da marca Horiba Scientific, modelo Labram HR Evolution, acoplado a um laser verde com comprimento de onda de 514 nm e a um microscópio óptico Olympus com uma lente de 500x de aumento, utilizando um tempo de exposição de 60 segundos (duas acumulações), a uma potência do laser de 100% (20 mW). O ensaio foi realizado em colaboração com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

3.4.4 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR das amostras para avaliação da influência de diferentes teores de GNP foram realizadas por meio de um espectrofotômetro no infravermelho, da marca Perkin-Elmer, modelo FT-IR/NIR Spectrometer Frontier, com um total de 20 varreduras na região espectral de 4000 a 600 cm^{-1} , utilizando o acessório reflexão total atenuada (UATR) a 80N com cristal de ZnSe.

3.4.5 Ensaios de Densidade Real

A densidade real das amostras para a avaliação da influência de diferentes teores de GNP foi verificada por meio de um picnômetro de gás hélio Ultrapyc 1200e Helium Pycnometer, da marca Quantachrome Instruments. Inicialmente foram preparadas pastilhas com o auxílio de uma prensa hidráulica, da marca Marcon, modelo MPH-30, usando cerca de 2,5 toneladas, uma vez que o picnômetro funciona a gás e, conseqüentemente, sendo ineficaz a utilização de partículas em pó. Após o preparo, as pastilhas foram tratadas por cerca de 1 h a 110 °C, pesadas, e realizadas as análises.

3.4.6 Ensaios Mecânicos

3.4.6.1 *Ensaio de Resistência à Tração*

O ensaio de tração das amostras em diferentes processos de mistura de GNP foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC modelo DL-10.000, com velocidade de ensaio de 1 mm/min, e com o auxílio de célula de carga de 100 kN. Além disso, foram utilizadas garras auto travantes por efeito cunha, modelos GR012, e um extensômetro de médias deformações, modelo EE09. Os ensaios seguiram a norma ASTM D638, utilizando-se cinco corpos de prova (CDP) do Tipo I. Para a caracterização dos laminados, também foram utilizados cinco CDP conforme a norma ASTM D3039. Além disso, análises estatísticas foram realizadas para os ensaios de resistência à tração por meio de análise de variância de um fator (ANOVA) e teste de *Tukey* com comparações em pares em um nível de significância $\alpha = 0,05$. Por fim foram obtidos os valores de módulo de elasticidade, tensão de ruptura e deformação específica de ruptura diretamente dos ensaios realizados.

3.4.6.2 Ensaio de Dureza Shore D

O ensaio de dureza Shore D das amostras em diferentes processos de mistura de GNP e dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono foram realizados de acordo com a norma ASTM D 2240, em um durômetro analógico da marca Novotest, modelo LD-YJ, numa escala com variação de 0 a 100 Shore D. O ensaio de dureza foi realizado com pedaços remanescentes dos CDPs utilizados no ensaio de resistência à tração.

3.4.7 Análise Fractográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A fractografia dos CDPs remanescentes dos ensaios mecânicos de resistência à tração foi realizada por MEV em um microscópio eletrônico de varredura, da marca ZEISS – EVO MA10. Inicialmente as amostras foram preparadas e coladas em *stubs*, com o auxílio de uma fita adesiva condutora de carbono, e então metalizadas com uma camada de ouro no equipamento Emitech K550X.

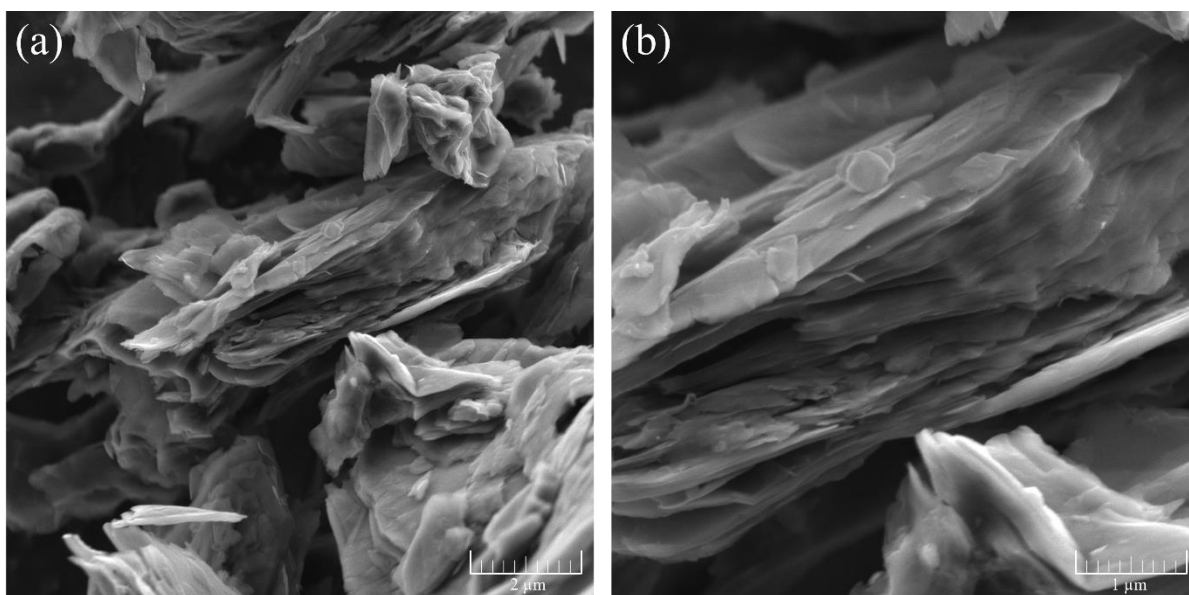
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS NANOPLACAS DE GRAFENO (GNP)

4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

A Figura 13 apresenta o resultado das micrografias obtidas por MEV-FEG para GNP. Observou-se que sua composição é constituída por camadas espessas organizadas em padrões regulares de empilhamento, típicos de MRG. Além disso, pode-se observar a presença de multicamadas [24].

Figura 13 – Micrografia MEV da superfície do GNP, com aumento de (a) 20.000x e (b) 50.000x.



Fonte: Autor

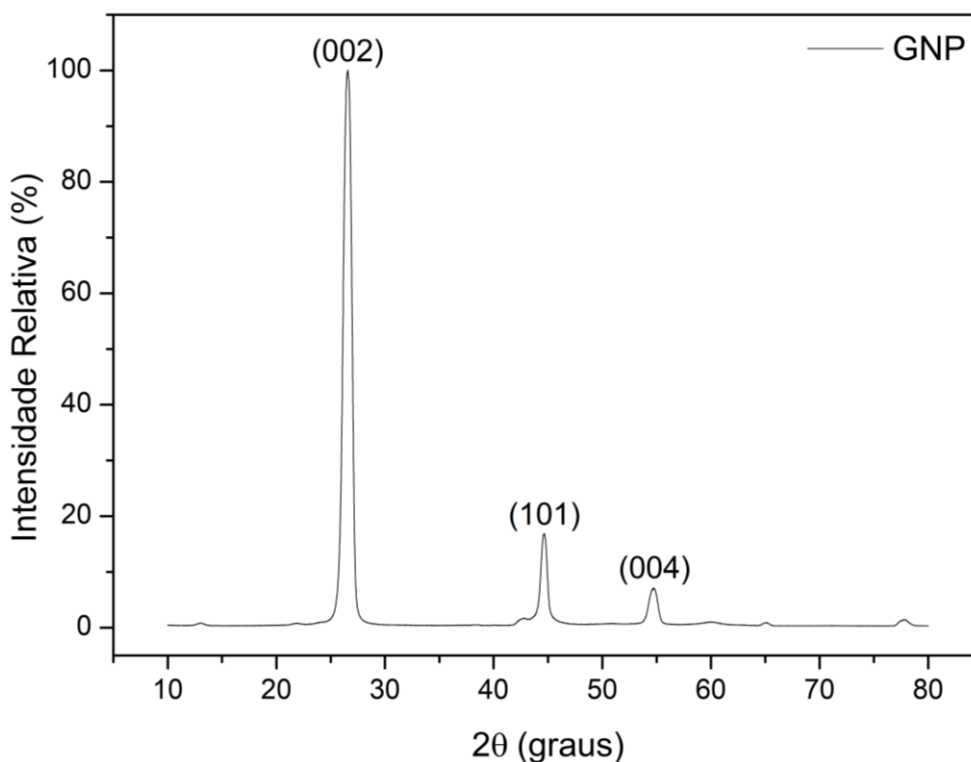
4.1.2. Difração de Raios X (DRX)

A análise por difratometria de raios X de GNP está apresentado na Figura 14. Os resultados obtidos pela Lei de Bragg e Equação de Scherrer para o ângulo 2θ , distância interplanar (d), FWHM, diâmetro médio das partículas (D) e número de camadas (n) estão reunidos na Tabela 9. Foi possível observar a presença de um pico de alta intensidade em $2\theta = 26,60^\circ$ associado ao plano cristalino (002), indicativo de um espaçamento interplanar $d = 0,335$

nm (00-025-0284), seguido de dois picos de baixa intensidade, $2\theta = 44,66^\circ$ e $54,74^\circ$, de espaçamento interplanar de 0,20 nm e 0,17 nm, respectivamente. Uma vez que materiais de poucas camadas tendem a não apresentarem picos de difração, conforme explicado pela Lei de Bragg, que correlaciona distância interplanar e ângulo de difração, pode-se afirmar que os picos de difração observados no difratograma da GNP estão associados à presença de multicamadas ($n = 29$), como também observado pelas análises de MEV-FEG. De modo geral, pode-se dizer que o aumento na intensidade dos picos de difração sugere uma tendência no aumento de camadas do material [58].

A análise do difratograma da GNP também permitiu observar a inexistência de um pico em torno de $2\theta = 10,36^\circ$, referente ao plano cristalino (002), característico ao GO, de espaçamento interplanar de $d = 0,85$ nm. Isso se deve à remoção de grupos funcionais de oxigênio, resultando na aproximação dos planos de grafeno, indicando uma eficiente redução térmica no processo de obtenção da GNP [59]. Dessa forma, pode-se afirmar que o grau de 2θ pode servir como um indicador da presença de substituintes de função oxigenada entre as camadas de GO e grafeno. À medida que o ângulo diminui, a quantidade de óxidos retidos nas camadas aumenta, e vice-versa [60].

Figura 14 - Difratogramas de raios X das Nanoplaquetas de Grafeno.



Fonte: Autor

Tabela 9 – Valores obtidos pela Lei de Bragg e Equação de Scherrer para o ângulo 2θ , distância interplanar (d), FWHM, diâmetro médio das partículas (D) e número de camadas (n) do GNP.

Amostra	2θ (°)	d (nm)	FWHM (°)	D (nm)	n (camadas)
GNP	26,60	0,335	0,85	9,60	29

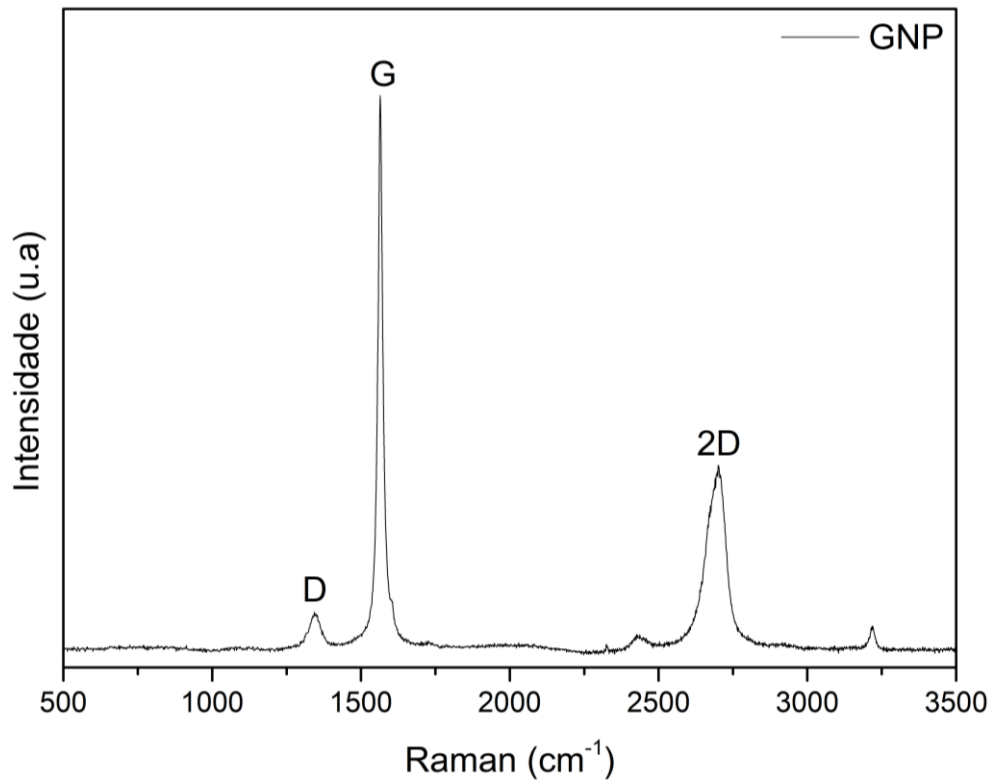
Fonte: Autor

4.1.3 Espectroscopia Raman

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman da GNP estão apresentados na Figura 15. Pode-se observar a presença de três bandas características de materiais carbonosos, sendo elas Banda D ($1343,58\text{cm}^{-1}$), Banda G ($1564,36\text{cm}^{-1}$) e Banda G' ou 2D ($2700,27\text{cm}^{-1}$). Observou-se uma baixa intensidade na banda D de GNP avaliado, que está relacionada a presença de defeitos em MRG, tais como vacâncias, heteroátomos, impurezas e distorções na rede cristalina, resultado da conversão de carbonos sp^2 em hibridizações do tipo sp^3 [61]. A banda G, de maior intensidade presente na GNP utilizado, por sua vez, está atribuída às vibrações de carbono sp^2 de geometria planar e à estrutura dos MRG. Já a banda 2D, de menor intensidade na GNP, fornece informações sobre a ordem de empilhamento de MRG [62].

A relação entre a intensidade dos picos D e G (I_D/I_G) fornece informações a respeito da cristalinidade do material, onde o aumento de desordem em sua estrutura tende a aumentar a relação I_D/I_G , enquanto a relação entre a intensidade dos picos 2D e G (I_{2D}/I_G) fornece informações sobre o número de camadas presentes na estrutura, em que o aumento do número de camadas de MRG tende a diminuir a relação I_{2D}/I_G [63, 64]. Verificou-se que a relação I_D/I_G para a GNP é 0,10, o que indica poucos defeitos no material, uma vez que é considerada alta a presença de defeitos para valores de I_D/I_G superiores a 0,20 em MRG. De forma análoga, constatou-se uma relação I_{2D}/I_G para a GNP de 0,35, o que indica a presença de multicamadas no material, uma vez que materiais cuja relação I_{2D}/I_G inferior a 1 são considerados MRG de mais de uma camada, enquanto valores superiores a 2 indica a presença de monocamadas em MRG [10, 65, 66]. A presença de multicamadas na GNP também foi observada pelas análises de MEV-FEG e pelos cálculos obtidos por DRX.

Figura 15 – Espectroscopia Raman das Nanoplacas de Grafeno.



Fonte: Autor

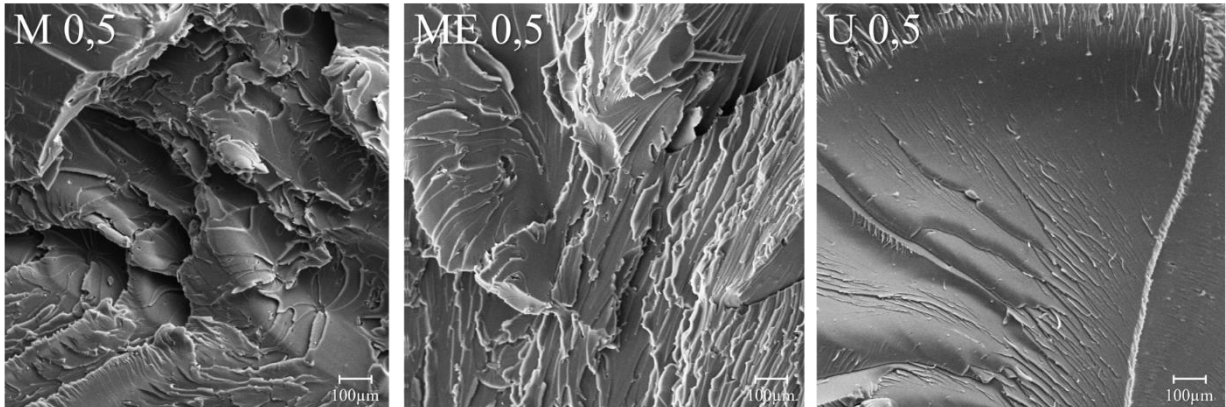
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA RESINA EPÓXI E DOS NANOCOMPÓSITOS

4.2.1 Avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi

4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV para os nanocompósitos com a presença de 0,5% em massa de GNP estão apresentadas na Figura 16. Diferentes processos de mistura foram avaliados a fim de se comparar a qualidade da dispersão das partículas na matriz, conforme mostrado na Tabela 7.

Figura 16 - Micrografias MEV para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP para os diferentes processos de mistura: agitação manual (M), agitação mecânica (ME) e por ultrasonicação (U).



Fonte: Autor)

Figura 17 – Fotografias dos nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP para os diferentes processos de mistura: agitação manual (M), agitação mecânica (ME) e por ultrasonicação (U).



Fonte: Autor

De modo geral, pode-se dizer que os processos de mistura por dispersão manual e mecânica de GNP na resina se mostraram menos eficazes, uma vez que não forneceram a energia necessária para dispersar as partículas de GNP. [1]. Por outro lado, a mistura por ultrasonicação promoveu uma melhor dispersão de GNP na matriz polimérica, além de uma possível diminuição de bolhas presas no material, que diminuem os concentradores de tensões e, conseqüentemente, apresentando uma maior dificuldade no avanço de fissuras no nanocompósito [67, 68]. Esse fato pode ser mais bem visualizado na Figura 17, que apesar de apresentar imagens da superfície, evidenciam uma visualização mais clara da dispersão das GNP. A dispersão de GNP na resina por meio da mistura manual (M 0,5) resultou na presença

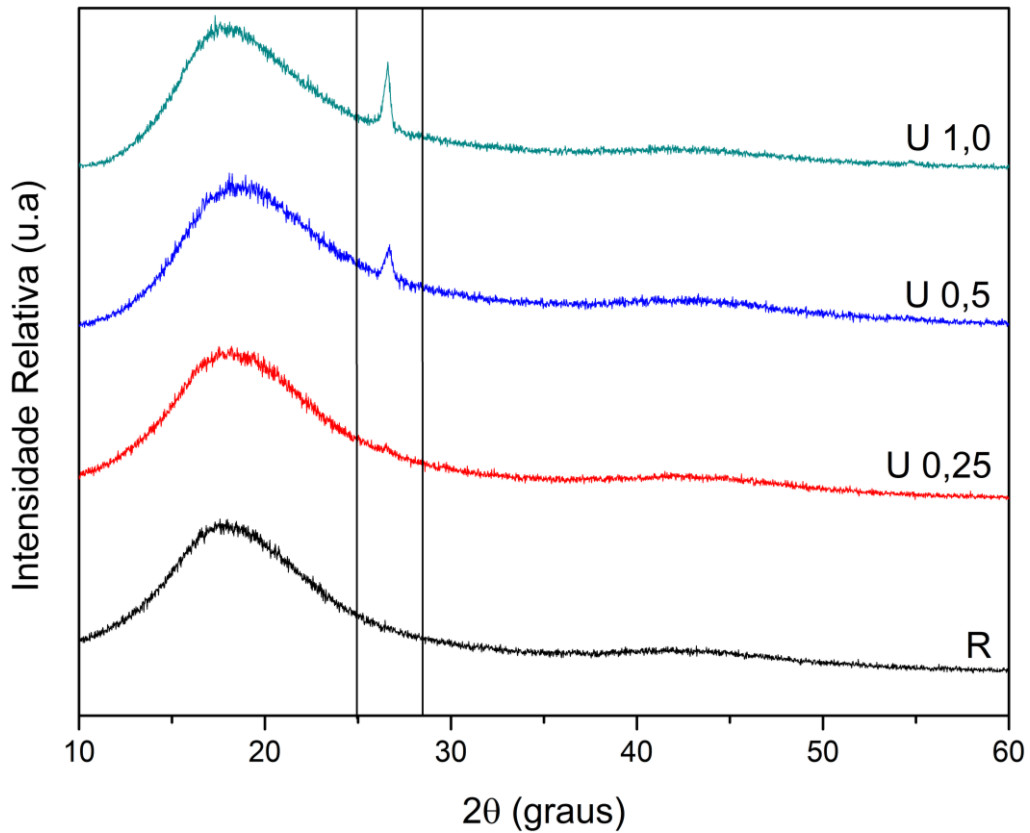
de maiores aglomerados, enquanto na mistura por agitação mecânica (ME 0,5) pode-se observar uma diminuição. Por fim, a ultrasonicação (U 0,5) se mostrou a mais eficiente, uma vez que foi capaz de dispersar as GNP na resina, conferindo ao material uma melhor homogeneidade quando se comparado aos outros processos utilizados.

4.2.2 Avaliação da influência de diferentes teores de GNP na resina epóxi

4.2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As análises por difratometria de raios X da resina pura (R) e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP estão apresentadas na Figura 18. Nesse caso, por meio dos resultados obtidos anteriormente, somente o processo de mistura por ultrasonicação foi utilizado, obtendo-se as amostras U 0,25, U 0,5 e U 1,0. Em todos os difratogramas foi possível observar a presença de um halo amorfo entre 15 e 25°, característico da resina epóxi, que não apresenta picos característicos de materiais cristalinos [69]. Além disso, picos de baixa intensidade ($2\theta = 26,6^\circ$) também foram observados para as amostras contendo nanoreforços, evidenciando a presença de GNP no nanocompósito, ou seja, havendo uma combinação dos difratogramas isolados de GNP e da resina epoxídica. Observa-se, também, uma maior intensidade do pico com o aumento do teor de GNP, indicando uma maior presença do nanoreforço na matriz polimérica.

Figura 18 - Difratogramas de raios X da resina epóxi pura e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP.



Fonte: Autor

4.2.2.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

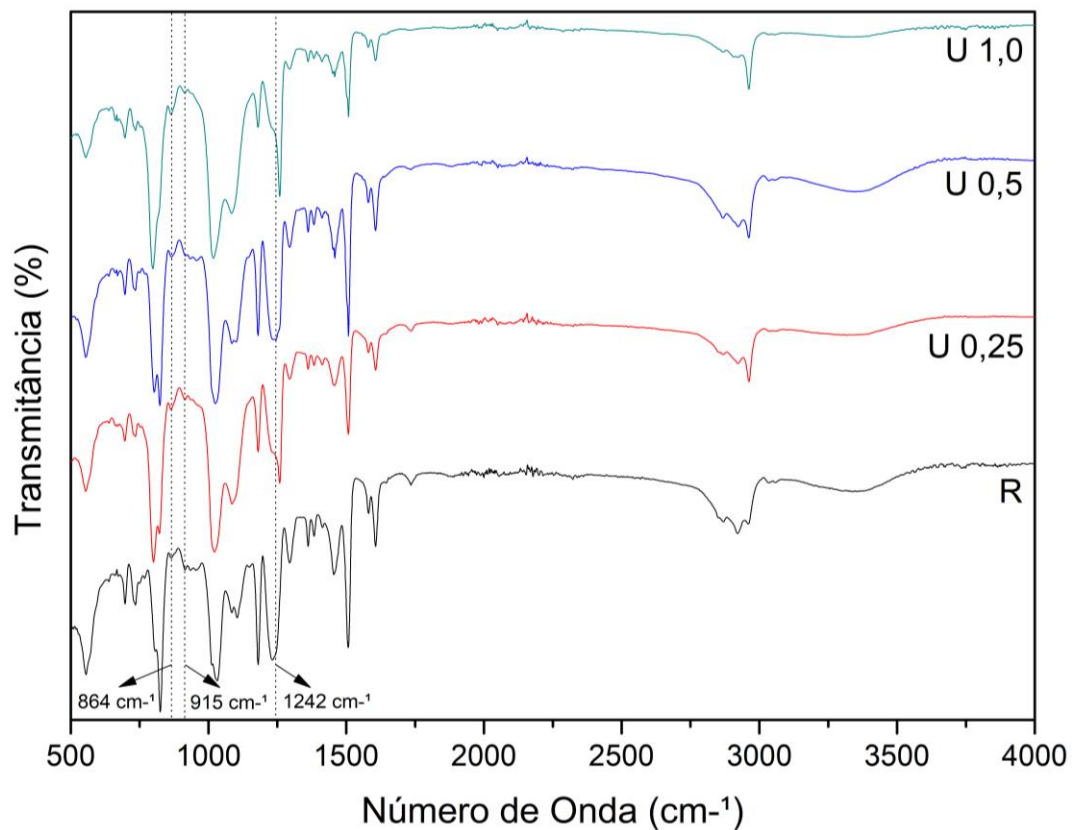
A análise dos grupos funcionais presentes na resina e alterações decorrentes da adição de GNP como avaliado por meio da técnica de FTIR estão apresentados na Figura 19. Os espectros mostram maior evidência para as bandas características da resina epóxi curada. A presença de anéis epoxídicos foi atribuída à região de absorção próxima à banda de 915 cm^{-1} . Essa banda pode indicar o grau de cura da resina, pois quanto maior a quantidade de anéis que reagirem, menor será a intensidade da banda. Portanto, uma maior intensidade da banda está associada a um menor grau de cura da resina [4]. A análise da Figura 19 permite observar uma intensidade dessa banda praticamente inexistente, demonstrando um elevado grau de cura das amostras.

Atribui-se a outras bandas importantes na interpretação de espectros de resina epoxídica os valores de 1242 cm^{-1} e 864 cm^{-1} . A primeira banda é relacionada à deformação axial simétrica em fase das ligações C-C e C-O dos anéis epoxídicos, onde essas ligações se estiram e contraem em sincronia. Já a segunda, é atribuída à deformação axial assimétrica do anel epoxídico, onde

as ligações C-C permanecem inalteradas enquanto uma das ligações C-O estira e a outra contrai [70].

Por meio da sobreposição dos espectros, pode-se observar uma mudança pouco significativa nas bandas, independente do teor de GNP adicionado, provocando apenas pequenos descolamentos de picos conhecidos da resina epoxídica, como os mencionados anteriores [71]. De modo geral, a adição de GNP na matriz polimérica não alterou a estrutura química da resina epoxídica utilizada no sistema avaliado, conforme observado na literatura, evidenciando a não formação de ligações covalentes entre matriz e nanoreforço [4].

Figura 19 - Espectros FTIR da resina epóxi pura e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP.



Fonte: Autor

4.2.2.3 Ensaio de densidade real

A Tabela 10 apresenta os resultados de densidade real da GNP, resina epoxídica, e dos nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP, obtidos por picnometria de gás hélio, com os seus valores médios e respectivos desvios padrão. Folhas de grafeno perfeitamente

empilhadas e alinhadas exibem uma massa específica próxima a $2,267 \text{ g/cm}^3$, podendo variar devido a ordem de empilhamento e imperfeições. No entanto, a presença de heteroátomos, como o oxigênio, imperfeições no empilhamento e defeitos tende a reduzir a densidade para um valor que é influenciado pela natureza e teor dos heteroátomos [72].

De modo geral, pode-se observar que o valor obtido, considerando seus respectivos desvios padrões, corrobora com a literatura, uma vez que a densidade da GNP obtida foi próxima de $2,295 \text{ g/cm}^3$. Isso se deve ao perfeito empilhamento das folhas de grafeno, além da baixa influência e da presença de heteroátomos, em especial a eliminação de grupos funcionais de oxigênio [73]. Além disso, pode-se verificar nenhuma alteração na densidade dos nanocompósitos com a adição de GNP quando comparado à resina epóxi, o que pode estar relacionado à técnica empregada ou até mesmo a capacidade do equipamento em não detectar essas alterações.

Tabela 10 - Densidade Real do GNP, resina epóxi e nanocompósitos contendo diferentes teores de GNP.

Amostras	Densidade Real (g/cm^3)
GNP	$2,295 \pm 0,0164$
R	$1,149 \pm 0,0005$
U 0,25	$1,151 \pm 0,0016$
U 0,5	$1,151 \pm 0,0037$
U 1,0	$1,155 \pm 0,0012$

Fonte: Autor

4.2.3 Avaliação da influência na resistência mecânica em diferentes processos de mistura de GNP

Os ensaios mecânicos de resistência à tração e dureza Shore D foram realizados para a resina epóxi pura (R) e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP preparados com diferentes processos de mistura (manual (M), agitação mecânica (ME) e ultrasonicação (U)) na resina (R) e no endurecedor (E), além de diferentes processos de incorporação endurecedor-resina (E-R), conforme mostrado nas Tabelas 8 e 11. A partir desses ensaios, foram obtidos valores de módulo de elasticidade, tensão de ruptura, deformação específica de ruptura e dureza Shore D. Por meio dos resultados obtidos, também foi possível analisar o

comportamento tensão-deformação das amostras, obtido por meio de uma das análises realizadas em cada ensaio, apresentado na Figura 20.

Tabela 8 - Nanocompósitos Poliméricos obtidos para avaliação da influência de diferentes processos de mistura de GNP quanto à resistência mecânica.

Amostra	Dispersão de GNP e Incorporação E-R
R	Dispersão de GNP na resina (R) por agitação manual (M), agitação mecânica (ME) e ultrasonicação (U) seguido de incorporação E-R por agitação manual
M (R)	
ME (R)	
U (R)	
U-M (E)	Dispersão de GNP no endurecedor (E) seguido de incorporação E-R por agitação manual (M) e agitação mecânica (ME)
U-ME (E)	

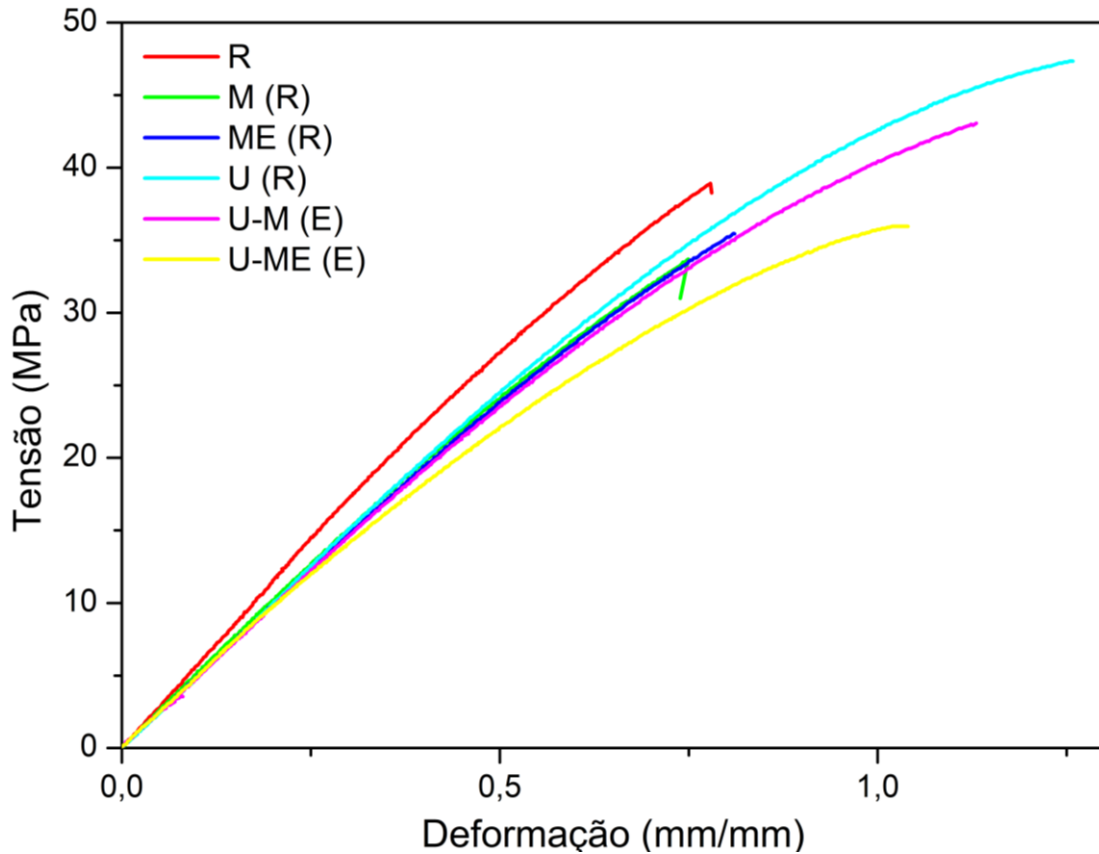
Fonte: Autor

Tabela 11 – Resultado dos ensaios mecânicos para a resina epoxídica e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.

Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Def. Especif. de Ruptura (%)	Dureza Shore D
R	2,75 ± 0,24	38,03 ± 2,35	1,70 ± 0,18	78 ± 1
M (R)	2,55 ± 0,16	35,76 ± 2,52	1,60 ± 0,08	76 ± 1
ME (R)	2,41 ± 0,23	39,03 ± 4,76	2,08 ± 0,43	73 ± 1
U (R)	2,47 ± 0,12	43,62 ± 2,34	2,35 ± 0,30	74 ± 2
U-M (E)	2,39 ± 0,20	42,94 ± 1,15	2,48 ± 0,51	75 ± 2
U-ME (E)	2,34 ± 0,17	37,02 ± 1,47	2,33 ± 0,40	76 ± 1

Fonte: Autor

Figura 20 – Curvas selecionadas de cada grupo de amostras para exemplificar o comportamento tensão-deformação da resina epóxi e dos nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.



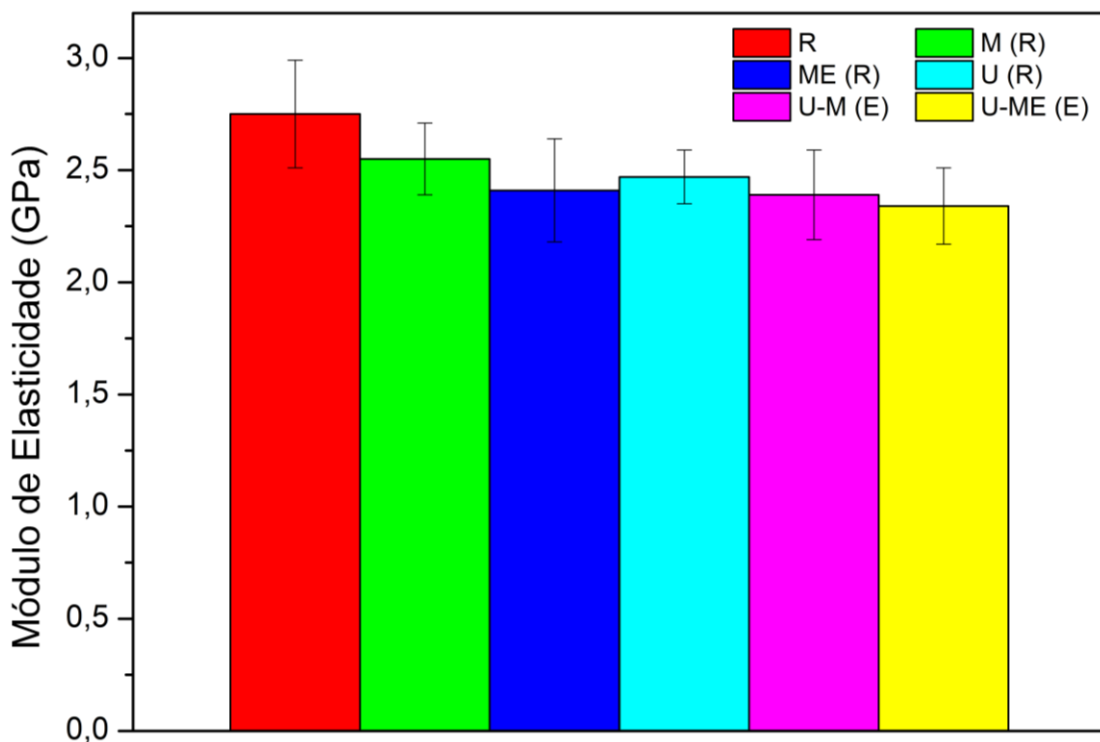
Fonte: Autor

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos de módulo de elasticidade para a resina epóxi pura e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP preparados por meio de diferentes processos de mistura. Também conhecido como Módulo de Young, o módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica de um material que descreve a sua rigidez quando submetido a uma deformação elástica [74].

Verificou-se que a adição de GNP causou redução aparente entre 7% e 15% no módulo de elasticidade dos nanocompósitos produzidos (M (R), ME (R), U (R), U-M (E) e U-ME (E)) quando comparados à resina epóxi pura (R). Por outro lado, considerando seus respectivos desvios padrão e as análises estatísticas realizadas pelo teste ANOVA, não foi possível observar nenhuma diferença significativa nos resultados obtidos ($\alpha = 0,05$). O impacto total de nanoreforço fornecido pode ser restrito uma vez que o teor de GNP utilizado foi bastante baixo (0,5% em massa). Uma queda no módulo de elasticidade em comparação com a resina epoxídica pura pode ser explicada pela concentração insuficiente de partículas de GNP para

efetivamente aprimorar as propriedades mecânicas da matriz epóxi [75]. Além disso, uma dispersão inadequada pode gerar regiões de fragilidade, resultando em aglomeração de partículas, regiões com reduzida concentração de carga, ou ainda o surgimento de bolhas no material. A quantidade de GNP adicionado pode ter sido insuficiente para causar efeitos nas propriedades, mas suficiente para causar defeitos na estrutura. Essas falhas têm o potencial de se tornarem áreas concentradoras de tensão, o que pode facilitar o surgimento e a propagação de trincas [1].

Figura 21 – Valores do Módulo de Elasticidade para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.

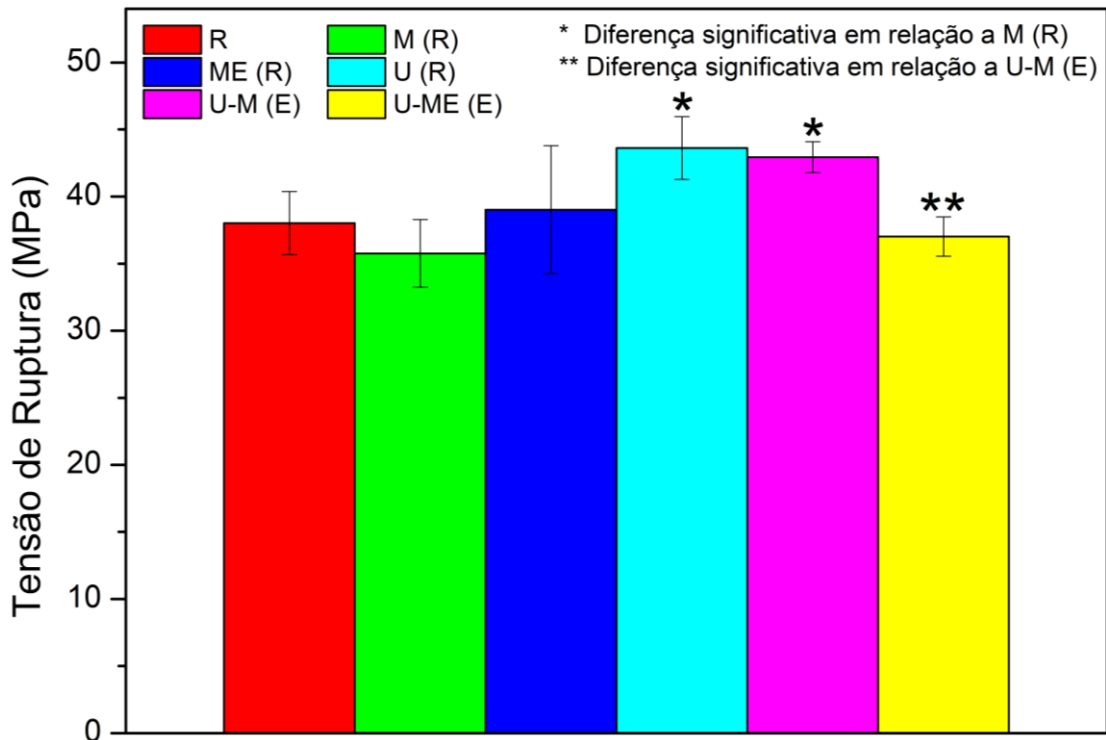


Fonte: Autor

Os valores obtidos de tensão de ruptura para a resina epóxi pura e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP preparados por meio de diferentes processos de mistura estão apresentados na Figura 22. Notou-se um leve aumento aparente de 2,6% dessa propriedade para a amostra ME (R) quando comparado à M (R), que reduziu cerca de 6%, e um aumento aparente ainda maior de 14,7% e 13%, respectivamente, nas amostras U (R) e U-M (E). A análise ANOVA ($\alpha = 0,05$), considerando os desvios padrão, também apresentou uma diferença significativa nas amostras U (R) e U-M (E) quando comparadas à M (R).

Apesar de nenhuma diferença estatisticamente significativa observada no módulo de elasticidade dos nanocompósitos produzidos, a análise do comportamento tensão-deformação apresentado na Figura 20 permitiu observar que houve aumento na tensão máxima das amostras U (R) e U-M (E) em comparação à resina epóxi pura (R), uma vez que essa propriedade está relacionada à tensão máxima suportada pelo material antes da fratura e à quantidade de deformação que ele pode experimentar antes de falhar [76]. Os testes ANOVA ($\alpha = 0,05$) também mostraram significativa relevância estatística nas tensões de ruptura na amostra U-ME (E) quando comparada U-M (E), o que pode ser explicado pela presença de bolhas geradas na incorporação durante a agitação mecânica.

Figura 22 – Valores médios de tensão de ruptura para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.

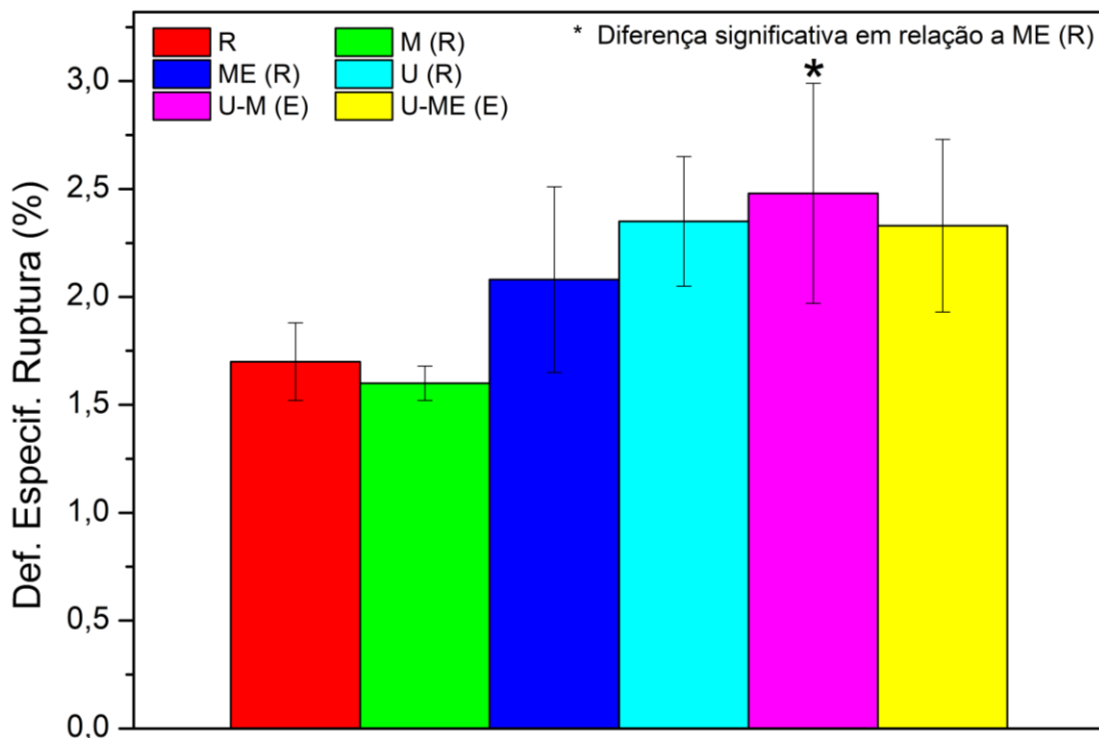


Fonte: Autor

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para deformação específica de ruptura para a resina epóxi pura e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP por meio de diferentes processos de mistura. Essa propriedade é bastante utilizada para avaliar ductilidade de um material. Materiais que podem sofrer uma deformação significativa antes de falhar são considerados dúcteis, enquanto materiais que se deformam pouco antes da falha são considerados frágeis [77].

Verificou-se uma diminuição aparente de 6% na deformação específica de ruptura para a amostra M (R) quando comparada à R, o que pode indicar uma má qualidade de dispersão e, conseqüentemente, aumentando a fragilidade do material. As dispersões de GNP realizadas por ultrasonicação (U (R), U-M (R) e U-ME (E)) apresentaram resultados bastante semelhante em todos os casos, com aumento aparente de 38%, 46% e 37%, respectivamente, em relação à resina epóxi pura (R). Por outro lado, considerando os desvios padrão, a análise ANOVA ($\alpha = 0,05$) evidenciou relevância significativa somente na amostra U-M (E) quando comparada à ME (R).

Figura 23 – Valores de Deformação Específica de Ruptura para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.

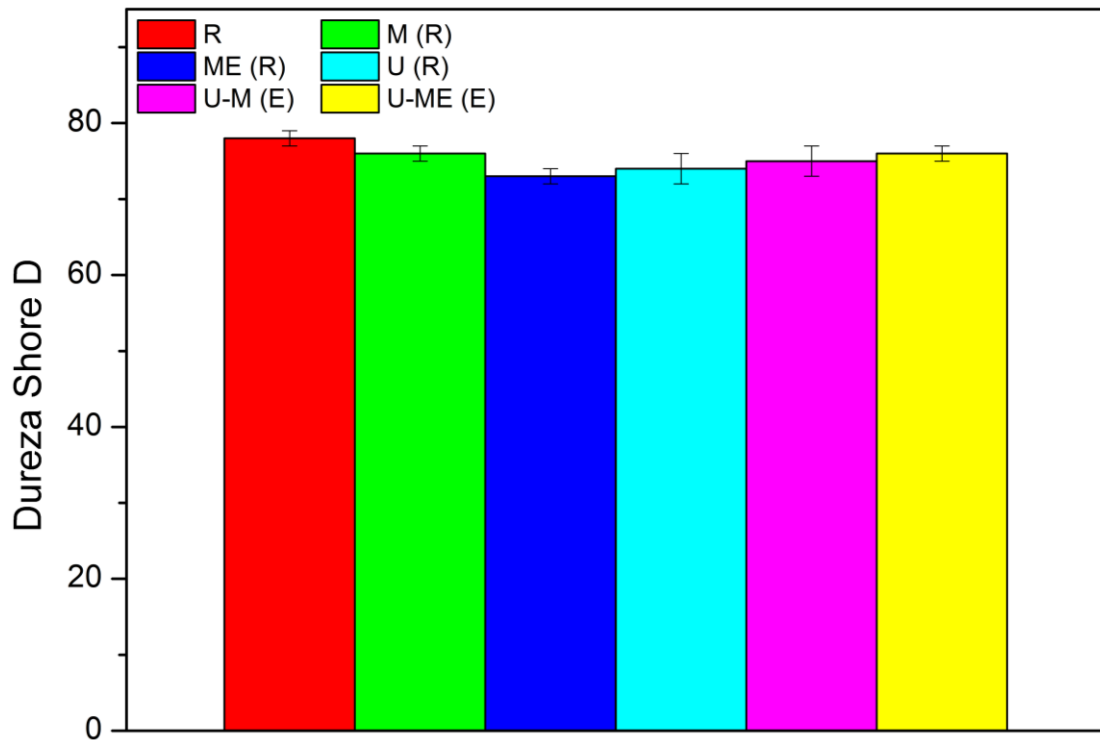


Fonte: Autor

Os valores obtidos de dureza Shore D para a resina epóxi pura e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP por meio de diferentes processos de mistura estão apresentados na Figura 24. A dureza de um material descreve a sua resistência à deformação plástica, ou seja, é a capacidade de um material em resistir à penetração ou deformação permanente causada por uma carga externa [75]. Observou-se que adição de GNP não alterou significativamente a dureza dos nanocompósitos, variando cerca de 6% a 2,5% quando

comparado à resina epóxi pura. Por fim, pode-se dizer que nesse caso a matriz tem uma maior influência do que a carga adicionada.

Figura 24 – Valores de Dureza Shore D para a resina epóxi e para os nanocompósitos contendo 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.



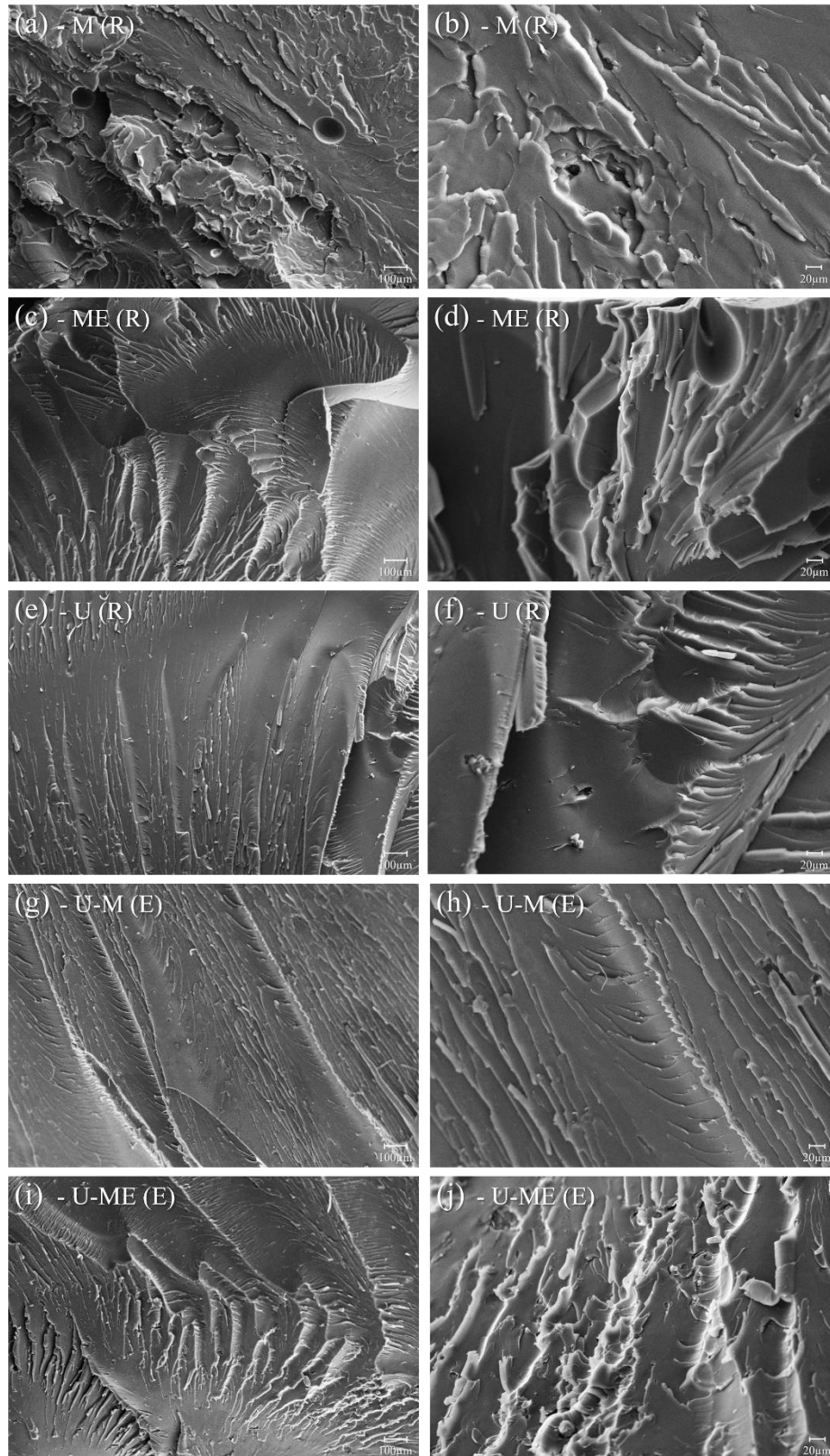
Fonte: Autor

4.2.4 Análise Fractográfica

As micrografias de fratura dos nanocompósitos produzidos em diferentes processos de mistura de GNP após a realização dos ensaios mecânicos de resistência à tração estão apresentadas na Figura 25. A micrografia da resina epóxi pura não foi analisada devido a sua superfície de fratura ser relativamente lisa e espelhada. Na amostra M (R) (a, b) foi possível observar fraturas com a presença de vazios e rupturas de camadas, assim como regiões com aglomerados de partículas e falhas de adesão entre a GNP e a matriz epóxi [78]. Esses defeitos podem atuar como pontos de concentração de tensões, promovendo o surgimento e propagação de trincas durante o carregamento, resultando em uma menor resistência à tração. A amostra ME (R) (c, d) também exibiu característica de fraturas semelhantes, com aglomerações de GNP e regiões de falha de adesão [79]. Em contrapartida, as amostras U (R) (e, f) e U-M (E) (g, h)

apresentaram uma distribuição mais homogênea das partículas de GNP na resina epóxi, evidenciando uma dispersão mais uniforme das partículas e uma maior integração entre a GNP e a matriz polimérica [68]. Isso pode ser atribuído à ação intensa das ondas ultrassônicas, que promove uma dispersão mais eficaz e uma melhor interação entre as fases constituintes do compósito. Além disso, também foi possível observar uma maior dificuldade no avanço de fissuras quando comparadas às dispersões por agitação manual e mecânica. Essa mudança nos mecanismos de fratura sugere que a dispersão de GNP por ultrasonicação induziu o desvio das fissuras e dificultou sua propagação [80]. Por outro lado, na amostra U-ME (E) (i, j) houve um aumento da presença de vazios e, principalmente, da fratura por ruptura de camadas, o que pode estar relacionado ao processo de agitação, fazendo com que a intensidade das falhas possa ser mais pronunciada. Essas observações corroboram com os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração, onde os nanocompósitos produzidos por ultrasonicação demonstraram uma melhoria na resistência em comparação com os produzidos por dispersão manual ou agitação mecânica.

Figura 25 – Micrografia MEV das fraturas dos nanocompósitos produzidos em diferentes processos de mistura de GNP após a realização dos ensaios mecânicos de resistência à tração, com aumento de 150x e 500x.



Fonte: Autor

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS HÍBRIDOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CARBONO

4.3.1 Ensaios Mecânicos

Os ensaios mecânicos de resistência à tração dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono foram realizados com resina epóxi pura (L) e com a adição de 0,5% em massa de GNP dispersos no endurecedor por ultrasonicação, seguido de incorporação endurecedor-resina por agitação manual (L + U-M) e agitação mecânica (L + U-ME). A partir desses ensaios, foram obtidos valores de módulo de elasticidade, tensão de ruptura, deformação específica de ruptura e dureza Shore D, conforme mostrado na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultado dos ensaios mecânicos para os compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono e 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.

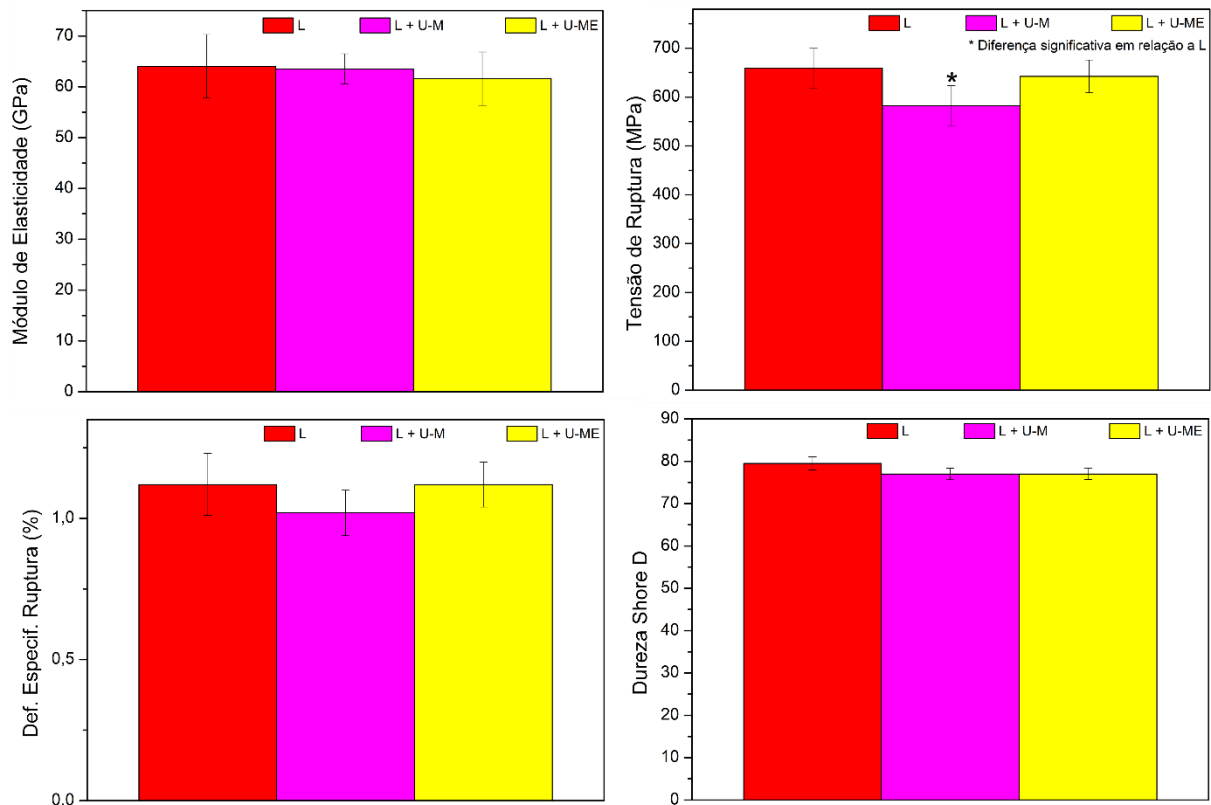
Amostra	Módulo de Elasticidade (GPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Def. Especif. de Ruptura (%)	Dureza Shore D
L	64,03 ± 6,25	659,20 ± 40,65	1,12 ± 0,11	79,5 ± 1,56
L + U-M	63,53 ± 3,00	582,00 ± 41,56	1,02 ± 0,08	77,0 ± 1,36
L + U-ME	61,61 ± 5,25	642,20 ± 33,52	1,12 ± 0,08	77,0 ± 1,35

Fonte: Autor

A Figura 26 apresenta os resultados obtidos de módulo de elasticidade, tensão de ruptura, deformação específica de ruptura e dureza Shore D dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono para a resina epóxi pura e com a adição de 0,5% em massa de GNP preparados por meio de diferentes processos de mistura. Foi possível observar que a adição de GNP (L + U-M e L + U-ME) não causou impacto no módulo de elasticidade quando comparado à resina epóxi pura (L). A análise ANOVA ($\alpha = 0,05$), considerando seus respectivos desvios padrão, também não apresentou diferença significativa em nenhum dos compósitos laminados híbridos. Por outro lado, a análise dos valores obtidos de tensão de ruptura permitiu verificar uma redução aparente de 2,6% dessa propriedade para a amostra L + U-ME quando comparada à L, e uma redução aparente ainda maior de 11,7% na amostra L + U-M. Considerando os desvios padrão, a análise ANOVA ($\alpha = 0,05$) revelou uma significância

estatística apenas na comparação entre a amostra L + U-M e L. Além disso, verificou-se uma redução aparente de 8,9% nos resultados obtidos de deformação específica de ruptura para a amostra L + U-M quando comparada à L. Entretanto não foram encontradas relevâncias significativas entre as amostras pela ANOVA ($\alpha = 0,05$), considerando seus respectivos desvios padrão. Por fim, também foi possível observar que a adição de GNP não alterou significativamente a dureza dos compósitos laminados híbridos.

Figura 26 – Valores de módulo de elasticidade, tensão de ruptura, deformação específica de ruptura e dureza Shore D dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono para a resina epóxi pura e com a adição de 0,5% em massa de GNP em diferentes processos de mistura.



Fonte: Autor

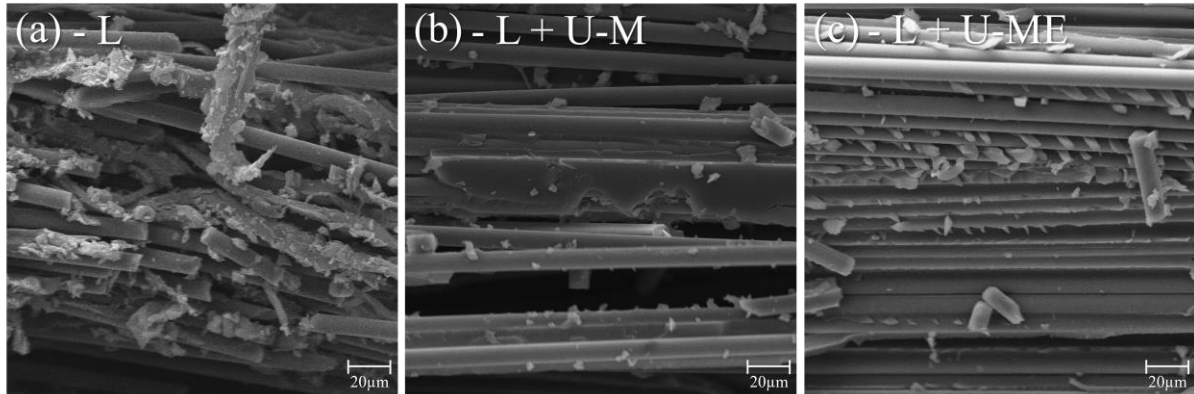
A incorporação de nanopartículas em compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono tem demonstrado ser eficaz na melhoria das propriedades mecânicas desses materiais [81, 82]. No entanto, a interação entre a GNP e as fibras de carbono desempenha um papel crucial na determinação da resistência mecânica do compósito final, como evidenciado nos compósitos laminados híbridos produzidos. Uma interação inadequada entre a GNP e as

fibras de carbono pode resultar em falhas locais, aumentando os deslizamentos interfaciais entre elas e, conseqüentemente, a delaminação no material, levando à separação das camadas presentes do laminado [83]. A identificação desses defeitos nos compósitos laminados híbridos produzidos demonstrou ser capaz de comprometer a resistência mecânica do material, sugerindo possíveis incompatibilidades entre a GNP e a fibra de carbono utilizadas [84].

4.3.2 Análise Fractográfica

As micrografias de fratura dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono produzidos em diferentes processos de mistura de GNP após a realização dos ensaios mecânicos de resistência à tração estão apresentadas na Figura 27. Na amostra L (a), foi possível observar defeitos causados pelo surgimento de fissuras, ruptura das fibras de carbono e delaminação no material, característico de compósitos laminados [85, 86]. Defeitos semelhantes também foram verificados nas amostras L + U-M (b) e L + U-ME (c). Foi possível observar a presença de fraturas do tipo interlaminar entre as camadas de GNP e fibras de carbono, induzindo o deslizamento entre as camadas e, conseqüentemente, comprometendo a transferência de carga entre esses componentes de reforço [87]. Como resultado, verificou-se uma contribuição pouco eficiente para a resistência mecânica do compósito, reduzindo assim seu desempenho geral, conforme observado nos resultados obtidos de ensaio mecânico de resistência à tração dos compósitos laminados híbridos, revelando uma correlação direta entre o decréscimo da resistência mecânica do material e a interação entre as camadas. Além disso, a interação inadequada entre a GNP e as fibras de carbono pode criar pontos fracos na interface, facilitando a fratura interlaminar. Defeitos de fabricação, como bolhas de ar ou má dispersão de GNP também contribuem para a delaminação [83].

Figura 27 – Micrografia MEV das fraturas dos compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono produzidos em diferentes processos de mistura de GNP após a realização dos ensaios mecânicos de resistência à tração, com aumento de 1000x.



Fonte: Autor

5 CONCLUSÃO

A caracterização das nanoplacas de grafeno (GNP) revela uma estrutura composta por camadas espessas organizadas em padrões regulares de empilhamento. Os resultados de DRX e Espectroscopia Raman confirmam a presença de multicamadas e a remoção eficiente de grupos funcionais de oxigênio, além da baixa presença de defeitos. Esses resultados permitem compreender a estrutura e qualidade da GNP, fundamentais para aplicações em nanocompósitos de resina epoxídica.

A análise dos diferentes processos de mistura de GNP na resina epóxi revela que a dispersão por ultrasonicação é a mais eficaz, levando à quebra dos aglomerados e enfraquecimento das forças de atração entre as partículas, resultando em nanocompósitos mais homogêneos e de melhor qualidade.

Os ensaios mecânicos dos nanocompósitos exibiram melhorias discretas na resistência à tração, com destaque para a dispersão por ultrasonicação que promoveu uma distribuição mais homogênea das partículas. Embora o módulo de elasticidade tenha diminuído ligeiramente, não houve diferenças estatisticamente significativas. No entanto, houve uma maior resistência à fratura, conforme observado pelo comportamento tensão-deformação. A dureza permaneceu praticamente inalterada. Micrografias revelaram uma maior integridade estrutural nos nanocompósitos produzidos por ultrasonicação, evidenciando a superioridade desse processo de mistura em relação à dispersão das GNP, com efeito sobre as propriedades mecânicas dos materiais compósitos.

A adição de GNP em compósitos laminados híbridos não afetou significativamente o módulo de elasticidade do material, mas reduziu a tensão de ruptura, indicando possível incompatibilidade com as fibras de carbono. Defeitos microestruturais podem comprometer a resistência mecânica, destacando a necessidade de estudos sobre a interação entre GNP e fibras de carbono para otimizar as propriedades dos compósitos laminados híbridos.

De modo geral, os resultados indicam que a incorporação de GNP não afetou negativamente a estrutura química da resina epóxi, mas teve impacto, mesmo que pouco significativo, nas propriedades dos nanocompósitos. Além disso, a incompatibilidade entre GNP e fibras de carbono pode ter afetado negativamente a resistência mecânica de compósitos laminados híbridos. Essas observações contribuem para o entendimento dos nanocompósitos e podem orientar o desenvolvimento de materiais compósitos avançados e na produção de

compósitos laminados híbridos reforçados com fibras de carbono para aplicações em diversas áreas da indústria e tecnologia.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos no presente trabalho revelaram a necessidade de novos estudos, sendo sugerido como trabalhos futuros:

- Investigar as propriedades dos nanocompósitos utilizando diferentes materiais relacionados ao grafeno (MRG);
- Estudar o efeito da adição de nanoplaquetas de grafeno em maiores concentrações com foco nas propriedades dos nanocompósitos após os ensaios mecânicos e buscar outras propriedades
- Realizar ensaios mecânicos com a adição de nanoplaquetas de grafeno em maiores concentrações e o efeito causado nas foco nas propriedades dos nanocompósitos
- Compreender a adesão/compatibilidade entre as nanoplaquetas de grafeno (GNP) e as fibras de carbono em compósitos laminados híbridos por meio de grafeno modificado, óxido de grafeno, e outros MRG.

7 PUBLICAÇÕES RELACIONADAS COM O TRABALHO

Donda, G. M.; Ortega, F. S.; Xavier, G. D.; Lima, J. V. F.; Ricardo, F. V.; De Oliveira, Ivone R. Caracterização de Nanocompósitos Poliméricos Reforçados com Grafeno: Estudo das Propriedades e Processos de Mistura. 2023. (ARTIGO EM REVISTA TÉCNICA).

Donda, G. M.; Ortega, F. S.; Xavier, G. D.; Feo, J. V.; Ricardo, F. V.; De Oliveira, Ivone R. Evaluating Mechanical Properties Of Graphene Nanoplatelet (GNP)-Epoxy Resin (R) Nanocomposite And GNP-R-Carbon Fiber (CF) Fabric Hybrid Laminated Composites. 2024. (ARTIGO SUBMETIDO – POLYMER AND POLYMER COMPOSITES).

REFERÊNCIAS

- [1] KUNRATH, K.; KLEINSCHMIDT, A. C.; AMICO, S. C. Estudo preliminar de nanocompósitos de matriz epoxídica reforçada com nanoplaquetas de grafeno. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS*, 12., 2013, Florianópolis, **Anais...** Florianópolis, 2013. p. 4.-23.
- [2] FRIGIONE, M.; LETTIERI, M. Recent advances and trends of nanofilled/nanostructured epoxies. **Materials**, v. 13, n. 15, p. 24, 2020.
- [3] REZENDE, M. C.; BOTELHO, E. C. O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial. **Polímeros**, v. 10, n. 2, p. E4–E10, 2000.
- [4] SILVA, D. D. da; SANTOS, W. F. dos; PEZZIN, S. H. Nanocompósitos de matriz epoxídica com reforços produzidos a partir do grafite natural. **Matéria**. v. 18, n. 2, p. 1216–1272, 2013.
- [5] RAFIEE, M. A. *et al.* Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. **ACS Nano**, v. 3, n. 12, p. 3884–3890, 2009.
- [6] PAKDEL, E. *et al.* Recent progress in recycling carbon fibre reinforced composites and dry carbon fibre wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 166, p. 20, 2021.
- [7] LAU, K. *et al.* Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. **Composites Part B: Engineering**, v. 136, p. 222–233, 2018.
- [8] YAO, S. S. *et al.*, Recent advances in carbon-fiber-reinforced thermoplastic composites: a review. **Composites Part B: Engineering**, v. 142, p. 241–250, 2018.
- [9] CLARK, E. *et al.* Recycling carbon and glass fiber polymer matrix composite waste into cementitious materials. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 155, p. 11, 2020.
- [10] DOS ANJOS, E. G. R. *et al.* Graphene related materials as effective additives for electrical and electromagnetic performance of epoxy nanocomposites. **FlatChem**, v. 41, p. 15, 2023.
- [11] NETKUEAKUL, W. *et al.* Release of graphene-related materials from epoxy-based composites: characterization, quantification and hazard assessment in vitro. **Nanoscale**, v. 12, n. 19, p. 42, 2020.
- [12] POTTS, J. R. *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites. **Polymer**, v. 52, n. 1, p. 5–25, 2011.
- [13] ODEGARD, G. M. Computational multiscale modeling: nanoscale to macroscale, **Comprehensive Composite Materials II**, v. 6, p. 28–51, 2018.
- [14] CATALDI, P.; ATHANASSIOU, A.; BAYER, I. S. Graphene nanoplatelets-based advanced materials and recent progress in sustainable applications, *Applied Sciences*, v. 8, n. 9, p. 35, 2018.

- [15] CHAWLA, K. K. **Composite materials: science and engineering**. 3. ed. New York: Springer, 2009.
- [16] CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016.
- [17] NETO, J. R. A.; DE CARVALHO, L. H.; ARAÚJO, E. M. Influência da adição de uma carga nanoparticulada no desempenho de compósitos poliuretano/fibra de juta. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 10–15, 2007.
- [18] SEYDIBEYOĞLU, M. Ö. *et al.* Review on hybrid reinforced polymer matrix composites with nanocellulose, nanomaterials, and other fibers. **Polymers**, v. 15, n. 4, p. 36, 2023.
- [19] SURIANI, M. J. *et al.* Critical review of natural fiber reinforced hybrid composites: processing, properties, applications and cost. **Polymers**, v. 13, n. 20, p. 43, 2021.
- [20] RÊGO, J. J. F. D. S.; SANTOS, D. L. F.; GEORGE, S. M. Breve histórico da evolução do uso de materiais compósitos na indústria aeronáutica. **Mens Agitat**, v. 15, p. 35–42, 2020.
- [21] CARVALHO, M. G.; ÁVILA, A. F.; VAN PETTEN, A. M. V. N. Estudo da influência da adição de nanofolhas de grafeno nas propriedades térmicas de nanocompósitos poliméricos. **Rev. Iberoam. Polim.**, v. 12, n. 1, p. 13–22, 2011.
- [22] WICKS, S. S.; DE VILLORIA, R. G.; WARDLE, B. L. Interlaminar and intralaminar reinforcement of composite laminates with aligned carbon nanotubes. **Composites Science and Technology**, v. 70, n. 1, p. 20–28, 2010.
- [23] DANIEL, I. M.; ISHAI, Ori. **Engineering mechanics of composite materials**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2006.
- [24] CARVALHO, M. G. R. **Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos híbridos modificados com estruturas de Grafeno**. 2011. 151p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [25] DOS SANTOS, A. G. *et al.* Estudo e caracterização de compósitos de resina epóxi em gel coat com diferentes teores de cargas inorgânicas. **Revista Matéria**, v. 22, p. 15, 2017.
- [26] HAMMER, T. *et al.* Composites of epoxy and graphene-related materials: Nanostructure characterization and release quantification. **NanoImpact**, v. 20, p. 11, 2020.
- [27] GUTIÉRREZ, J. C. H. *et al.* Usinabilidade de materiais compósitos poliméricos para aplicações automotivas. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 711–719, 2014.
- [28] XU, Y. *et al.* Current overview of carbon fiber: toward green sustainable raw materials. **BioResources**, v. 15, n. 3, p. 7234–7259, 2020.
- [29] PEIJS, T.; KIRSCHBAUM, R.; LEMSTRA, P. J. Chapter 5: a critical review of carbon fiber and related products from an industrial perspective. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 5, n. 2, p. 90–106, 2022.

- [30] PUSCH, J.; WOHLMANN, B. Carbon Fibers. **Inorganic and Composite Fibers: Production, Properties, and Applications**, v. 2, p. 31–51, 2018.
- [31] TANZI, M. C.; FARÈ, S.; CANDIANI, G. Manufacturing technologies. *In*: YARAGALLA, Srinivasarao et al. (Ed.). **Foundations of Biomaterials Engineering**, London: Elsevier, 2019. p. 137–196.
- [32] SIDORINA, A. I. Manufacturers of carbon fabrics: an overview. **Fibre Chemistry**, v. 52, n. 6, p. 383–393, 2021.
- [33] FITZER, E. *et al.* Fibers, 15: carbon fibers. *In*: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. London: Wiley-VCH, 2012. v. 1. p. 291–314.
- [34] MIRDEHGHAN, S. A. Fibrous polymeric composites. *In*: LATIFI, Masoud (Ed.). **Engineered polymeric fibrous materials**. London: Elsevier, 2021. p. 1-58.
- [35] STRONG, A. B. **Fundamentals of composites manufacturing: materials, methods and applications**. Southfield, MI: Society of Manufacturing Engineers, 2008.
- [36] NANNI, A.; LOPEZ, A. **Validation of FRP composite technology through field testing**, Alexandria, MI: National Science Foundation, 2014. v. 1. p. 1-8.
- [37] JORDAN, J. *et al.* Experimental trends in polymer nanocomposites: review. **Materials Science and Engineering: A**, v. 393, n. 1-2, p.1-11, 2005.
- [38] FIEDLER, B. *et al.* Fundamental aspects of nano-reinforced composites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 16, p. 3115–3125, 2006.
- [39] KUMAR, S. K.; KRISHNAMOORTI, R. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 1, p. 37–58, 2010.
- [40] LIU, T.; ZHONG, J. Effect of dispersion of nano-inorganic particles on the properties of polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering**, v. 563, n. 2, p. 6, 2019.
- [41] MARLON, B.; HASAN, N. Grafeno: inovações, aplicações e sua comercialização. **InterFaces Científicas: Exatas e Tecnológicas**, v. 2, n. 1, p. 29–40, 2016.
- [42] GOMES, M. L. M.; MATSUSHIMA, J. T. BALDAN, M. R. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno e/ou grafeno pelo método de oxidação química da grafite visando suas aplicações como materiais nanoestruturados em capacitores eletroquímicos**. 2014. 21p. Relatório Final de Iniciação Científica. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2014.
- [43] OLIVEIRA, A. P.; KITAMURA, H. Y.; AGUIAR, V. S. Estudo e avaliação de métodos de síntese e caracterização de Grafeno. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11., 2015, Unicamp. **Anais....** Campinas: Unicamp, 2015.

- [44] CAMARGOS, J. S. F.; SEMMER, A. D. O.; DA SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118–1130, 2017.
- [45] OSÓRIO, S. L. F. **Avaliação do desempenho mecânico, elétrico e térmico da resina epóxi reforçada com nanotubos de carbono e grafeno para uso aeronáutico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - CEFET-MG, Belo Horizonte, 2018.
- [46] SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, v. 48, n. 8, p. 2127–2150, 2010.
- [47] ZHANG, Z. *et al.* Top-down bottom-up graphene synthesis. **Nano Futures**, v. 3, n. 4, p. 29, 2019.
- [48] DUBEY, P. K. *et al.* Graphene-based materials: synthesis and applications. *In*: SINGH, Dheeraj Kumar; SINGH, Sanjay; SINGH, Prabhakar (eds.). **Nanomaterials: advances and applications**. New York: Springer, 2023. p. 59–84, 2023.
- [49] MBAYACHI, V. B. *et al.* Graphene synthesis, characterization and its applications: a review. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 9, 2021.
- [50] ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- [51] WICK, P. *et al.* Classification framework for graphene-based materials. **Angewandte Chemie**, v. 53, n. 30, p. 7714–7718, 2014.
- [52] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO/TS 80004-13**: nanotecnologias – vocabulário, parte 13 - grafeno e materiais bidimensionais (2D) relacionados. Rio de Janeiro, 2023. v. 1
- [53] LEE, C. *et al.* Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. **Science**, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008.
- [54] JIMÉNEZ-SUÁREZ, A.; PROLONGO, S. G. Graphene nanoplatelets. **Applied Sciences**, v. 10, n. 5, p. 3, 2020.
- [55] CHUNG, D. D. L. A review of exfoliated graphite. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 1, p. 554–568, 2015.
- [56] ABASS, B. A.; HUNAIN, M. B.; KHUDAIR, J. M. A. Effects of titanium dioxide nanoparticles on the mechanical strength of epoxy hybrid composite materials reinforced with unidirectional carbon and glass fibers. **Materials Science and Engineering**, v. 1094, n. 1, p. 9, 2021.
- [57] SHARMA, R.; CHADHA, N.; SAINI, P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using x-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 55, p. 625–629, 2017.

- [58] FARIA, G. S. *et al.* Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Revista Matéria**, v. 22, p. 9, 2017.
- [59] ALBOZAHID, M. *et al.* Thermal, mechanical, and morphological characterisations of graphene nanoplatelet/graphene oxide/high-hard-segment polyurethane nanocomposite: a comparative study. **Polymers**, v. 14, p. 19, 2022.
- [60] AZIZ, M.; HALIM, F. S. A.; JAAFAR, J. Preparation and characterization of graphene membrane electrode assembly graphical abstract. **Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)**, v. 69, n. 9, p. 11–14, 2014.
- [61] GHISLANDI, M. *et al.* Electrical conductive behavior of polymer composites prepared with aqueous graphene dispersions. **Applied Materials Today**, v. 1, n. 2, p. 88–94, 2015.
- [62] WANG, Q. *et al.* Preparation of antistatic high-density polyethylene composites based on synergistic effect of graphene nanoplatelets and multi-walled carbon nanotubes. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 1, p. 407–416, 2018.
- [63] SEEKAEW, Y. *et al.* Synthesis, characterization, and applications of graphene and derivatives. *In*: YARAGALLA, Srinivasarao *et al.* (Ed.). **Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites: carbon nano-objects**. New York: Elsevier, 2018. p. 259-293.
- [64] FERRARI, A. C.; BASKO, D. M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 8, n. 4, p. 235–246, 2013.
- [65] PATEL, J.; KIANI, A. Comparative study of tribological behaviours of different base greases enhanced by graphene nano platelets. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THEORETICAL AND APPLIED NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, 3., 2019, Ottawa. **Proceedings...** Ottawa, 2019. p. 33-45.
- [66] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ISO/TS 21356-1: nanotecnologias - caracterização estrutural do grafeno parte 1- grafeno na forma particulada em dispersões**. Rio de Janeiro, 2023. v. 1.
- [67] BECKER, C. M. *et al.* Nanocompósitos de matriz epóxi produzidos a partir de nanotubos de carbono funcionalizados. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis, 2013. p. 37-51.
- [68] FENG, Z. *et al.* Fabrication of graphene-reinforced nanocomposites with improved fracture toughness in net shape for complex 3D structures via digital light processing. **C: Jornal of Carbon Research**, v. 5, n. 2, p. 16, 2019.
- [69] NAMDEV, A. *et al.* Fabrication and different characterization of graphene nano platelets reinforced epoxy nano composites. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 68, p. 823–832, 2023.
- [70] SILVERSTEIN, R. *et al.* **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2019.

- [71] SILVA, M. do N., **Grafeno como nanoaditivo em compósitos para proteção anticorrosiva**. 2018. 127p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2018.
- [72] ZHU, Y., et al. Carbon-based supercapacitors produced by activation of graphene. **Science**, v. 332, p. 1537-1541, 2011.
- [73] NUNES FILHO, F. G. *et al.* Híbridos de grafeno/montmorillonita e óxido de grafeno/montmorillonita como nanomateriais funcionais: uma visão da literatura atual. **Cerâmica**, v. 67, n. 382, p. 210–229, 2021.
- [74] JONES, D. R. H.; ASHBY, M. F. Elastic moduli. *In*: ASHBY, Michael F.; JONES, David RH. **Engineering materials 1: an introduction to properties, applications and design**. Jordan Hill: Elsevier, 2019. p. 31–47.
- [75] ARIFUZZAMAN, M.; SHARIFUL ISLAM, M.; AHAMMAD, R. Effect of micro-perlite powder content on thermo-mechanical properties of epoxy resin. **Journal of Engineering and Technology**, v. 16, n. 1, p. 8, 2024.
- [76] DA SILVA, D. D., **Produção de grafeno a partir do óxido de grafite e sua aplicação em nanocompósitos de matriz epoxídica**. 2011. 128 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2011.
- [77] RITCHIE, R. O. Toughening materials: enhancing resistance to fracture. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 379, n. 2203, p. 179-195, 2021.
- [78] MENG, Q.; ARABY, S.; MA, J. Toughening mechanisms in epoxy/graphene platelets composites. *In*: QIN, Q.; Y, JE. (ed.). **Toughening mechanisms in composite materials**. Boston: Elsevier, 2015. p. 73-112.
- [79] CHANDRASEKARAN, S. Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 97, p. 25, 2014.
- [80] HASHIM, U. R.; JUMAHAT, A. Improved tensile and fracture toughness properties of graphene nanoplatelets filled epoxy polymer via solvent compounding shear milling method, **Materials Research Express**, v. 6, n. 2, p. 18, 2019.
- [81] PRASANTHI, P. P. *et al.* Mechanical properties of carbon fiber reinforced with carbon nanotubes and graphene filled epoxy composites: experimental and numerical investigations. **Materials Research Express**, v. 10, n. 2, p. 113-134, 2023.
- [82] VÁZQUEZ-MORENO, J. M. *et al.* Preparation and mechanical properties of graphene/carbon fiber-reinforced hierarchical polymer composites. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 1, 2019.
- [83] TOPKAYA, T.; ÇELİK, Y. H.; KILICKAP, E. Mechanical properties of fiber/graphene epoxy hybrid composites. **Journal of Mechanical Science and Technology**, v. 34, n. 11, p. 4589–4595, 2020.

[84] HAN, W.; ZHOU, J.; SHI, Q. Research progress on enhancement mechanism and mechanical properties of FRP composites reinforced with graphene and carbon nanotubes. **Alexandria Engineering Journal**, v. 64, p. 541–579, 2023.

[85] MONTICELI, F. M.; CIOFFI, M. O. H.; VOORWALD, H. J. C. Mode II delamination of carbon-glass fiber/epoxy hybrid composite under fatigue loading. **International Journal of Fatigue**, v. 154, 2022.

[86] PEREIRA, A. L.; BANEJA, M. D.; PEREIRA, A. B. Effect of intralaminar hybridization on mode I fracture toughness of natural fiber-reinforced composites. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering**, v. 42, n. 9, 2020.

[87] ALSAADI, M. *et al.* Effect of graphene nano-platelets on mechanical and impact characteristics of carbon/kevlar reinforced epoxy hybrid nanocomposites. **Journal of Mechanical Engineering Science**, v. 235, n. 23, p. 7139–7151, 2021.