

Avanços recentes na utilização do Grafeno como aditivo em polímeros

Recent advances in the use of graphene as an additive in polymers

DOI:10.34117/bjdv7n3-818

Recebimento dos originais: 31/02/2021

Aceitação para publicação: 31/03/2021

Rafael Oliveira da Mota

Mestre em Ciência dos Materiais
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua Fonseca Teles, 121. Térreo - NanoFab. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
São Cristóvão - Rio de Janeiro - RJ
E-mail: rafaelmota3@yahoo.com.br

Márcia de Melo Dórea

Doutora em Ciência e Tecnologia de Polímeros com ênfase em Macromoléculas e
Coloides aplicados ao Setor de Petróleo e Gás
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial / SENAI-RJ
Praça Natividade Saldanha, 19, Benfica, RJ
E-mail: mclarisse@firjan.com.br

Letícia dos Santos Aguilera

Doutora em Ciência dos Materiais
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua Fonseca Teles, 121. Térreo - NanoFab. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
São Cristóvão - Rio de Janeiro - RJ
E-mail: le_aguilera13@hotmail.com

Eric Cardona Romani

Doutor em Ciências Físicas
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial / SENAI-RJ
Praça Natividade Saldanha, 19, Benfica
E-mail: eromani@firjan.com.br

Hector Reynaldo Meneses Costa

Doutor em Ciência dos Materiais
CEFET-RJ
Avenida Maracanã, 229 - Bloco E – 5º andar,
Rio de Janeiro, Brasil
E-mail: hector.costa@cefet-rj.br

José Brant de Campos

Doutor em Engenharia de Ciência dos Materiais
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua Fonseca Teles, 121. Térreo - NanoFab. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
São Cristóvão - Rio de Janeiro - RJ
E-mail: brant@uerj.br

RESUMO

O grafeno é um material formado por uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais. A diversidade de atributos desse material estimula a busca por aplicações nas mais diferentes áreas. Este artigo tem como objetivo apresentar os principais avanços na aplicação do grafeno como aditivo em polímeros e as potenciais aplicações do nanocompósitos formados por esta associação.

Palavras-chave: Grafeno, nanocompósitos, graphene, nanomateriais

ABSTRACT

Graphene is a material formed by a flat monolayer of carbon atoms, organized in hexagonal cells. The diversity of attributes of this material stimulates the search for applications in many different areas. This article aims to present the main advances in the application of graphene as an additive in polymers and the potential applications of nanocomposites formed by this association.

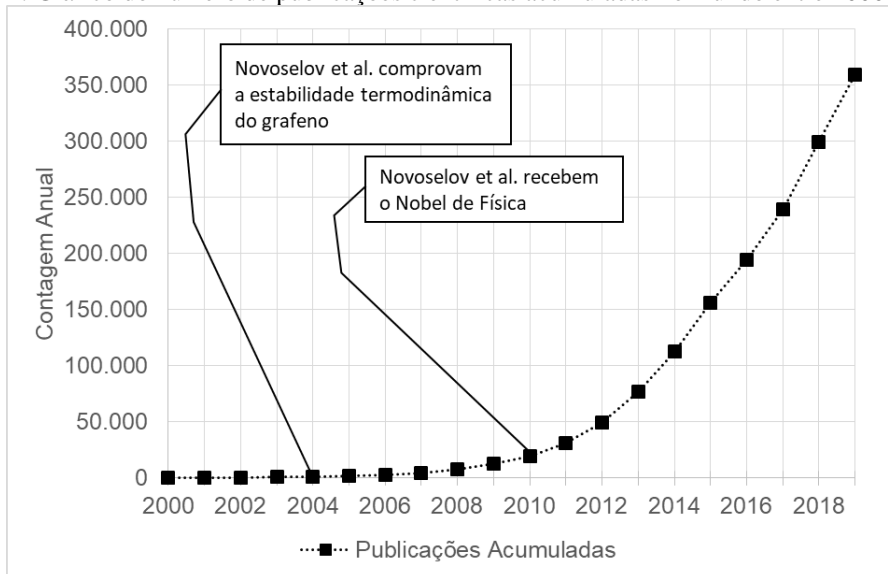
Keywords: Graphene, nanocomposites, graphene, nanomaterials

1 INTRODUÇÃO

O grafeno é um material que tem despertado a atenção da comunidade científica devido às suas propriedades específicas para aplicações distintas no campo da nanotecnologia avançada entre muitos nanomateriais como nanoargila, nano-óxido de metal e nanotubos de carbono. A diversidade de aplicações do grafeno, ilustra seu grande potencial de aplicação nos campos da eletrônica, optoeletrônica, eletroquímica, células fotovoltaicas, aeroespacial, dispositivos inteligentes e inteligentes, sensores, eletrodos supercapacitores flexíveis, microeletrônica, química analítica, gerenciamento térmico de parques de baterias de alta densidade de potência, eletrônicos de consumo e aplicações biomédicas que envolvem engenharia de enzimas, biocombustível e produção de energia, entre outras aplicações. No entanto, o uso comercial de grafeno dependerá do desenvolvimento de um método industrialmente viável de fabricação e manuseio. (Almutairi, Jawaid, Saba, Alothman, & Asad, 2020)

O crescente interesse da comunidade científica pelo grafeno é corroborado pela Figura 1, que apresenta o gráfico do número de publicações científicas acumuladas no mundo entre 2000 e 2019. Estas publicações consistem de artigos, atas de congressos, teses, resenhas, livros, entre outras fontes científicas de informação.

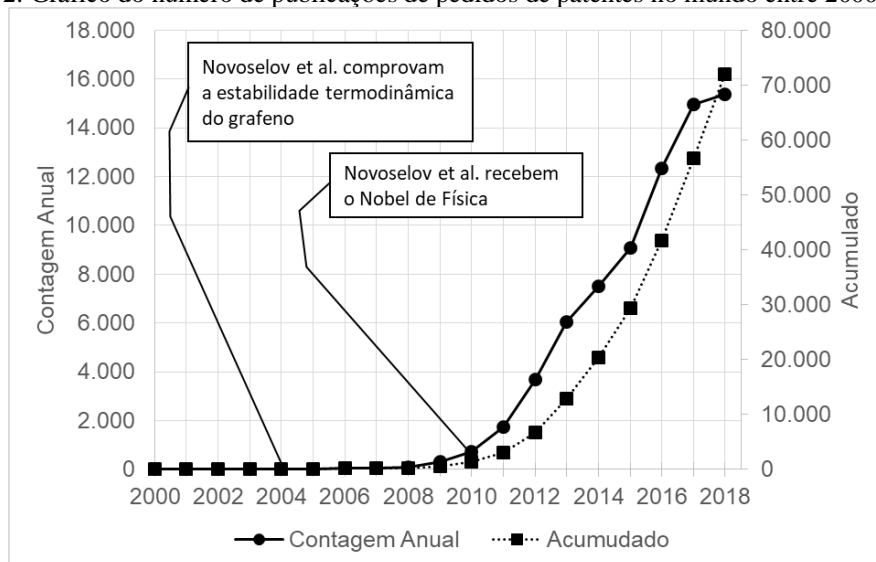
Figura 1: Gráfico do número de publicações científicas acumuladas no mundo entre 2000 e 2019.¹



Fonte: O Autor.

Em paralelo ao interesse acadêmico pelo grafeno está o interesse econômico, corroborado pelo número crescente de pedidos de patentes ao longo dos anos, apresentado na figura 2.

Figura 2: Gráfico do número de publicações de pedidos de patentes no mundo entre 2000 e 2018.²



Fonte: O Autor.

¹ Gráfico elaborado pelo autor com base na presença do termo “*Graphene*” no título e/ou assunto das publicações disponíveis no Portal de Periódicos CAPES/MEC (www.periodicos.capes.gov.br). Pesquisa realizada em 02/11/2020.

² Gráfico elaborado pelo autor com base na presença do termo “*Graphene*” no título e/ou resumo dos pedidos de patente disponíveis no banco de dados bibliográfico do Escritório Europeu de Patentes (<https://worldwide.espacenet.com/patent/>). Apesar da disponibilidade dos dados de 2019, em função da probabilidade de alguns pedidos estarem em período de sigilo, ou seja, não publicados, e sendo este período variável por país, este ano foi retirado da pesquisa pela incerteza associada a informação. Pesquisa realizada em 22/05/2020.

Nota-se na Figura 2 um aumento considerável no número de pedidos de patente após a concessão do prêmio Nobel de física em 2010 para os pesquisadores que em 2004 comprovaram a estabilidade termodinâmica sob condições ambientais do grafeno.

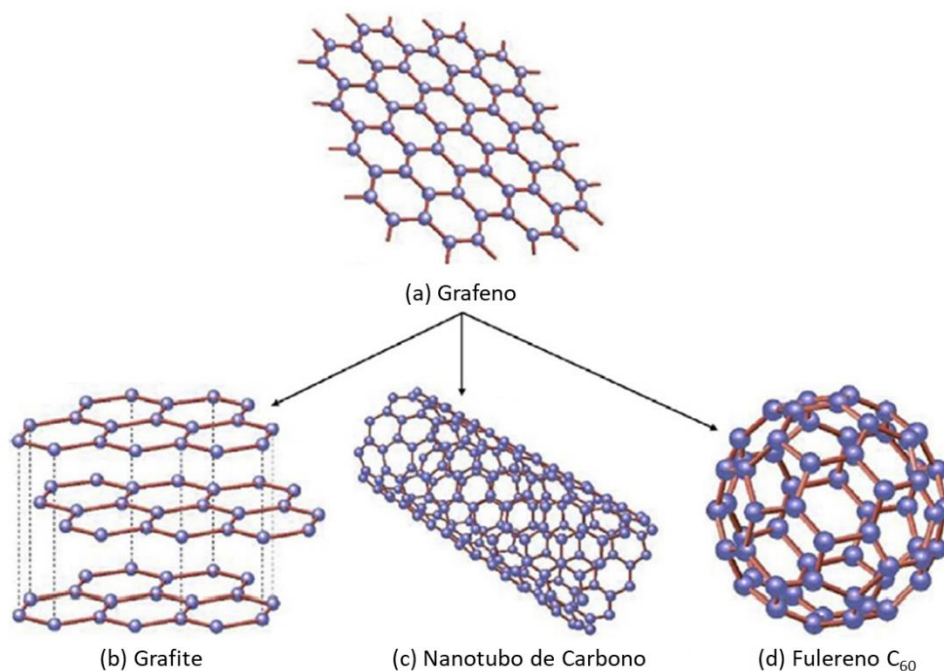
A busca por aplicações do grafeno em indústrias de grandes setores ocorre de forma natural, embora ainda haja uma limitação quanto à produção em escala. Nesse sentido, as indústrias automobilística e aeroespacial são prováveis interessados em processos e melhorias associadas a esse novo material.

2 O GRAFENO

O grafeno é constituído de uma monocamada plana de átomos de carbono, organizados em células hexagonais com átomos hibridizados na forma sp^2 , resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital p e tornando o grafeno um material utilizável em várias aplicações. (Vieira Segundo & Vilar, 2016)

Em 2004, pesquisadores comprovaram a estabilidade termodinâmica sob condições ambientais do grafeno, sendo estes agraciados com o prêmio Nobel de Física em 2010. Antes desta comprovação, o grafeno era considerado apenas como um material teórico, sendo considerado como uma estrutura fundamental dos alótropos do carbono, tais como o grafite, nanotubo de carbono e fulereno, vide Figura 3. (Novoselov, et al., 2004; Kiew, Kiew, Lee, Imae, & Chung, 2016)

Figura 3: Grafeno e alótropos do carbono.

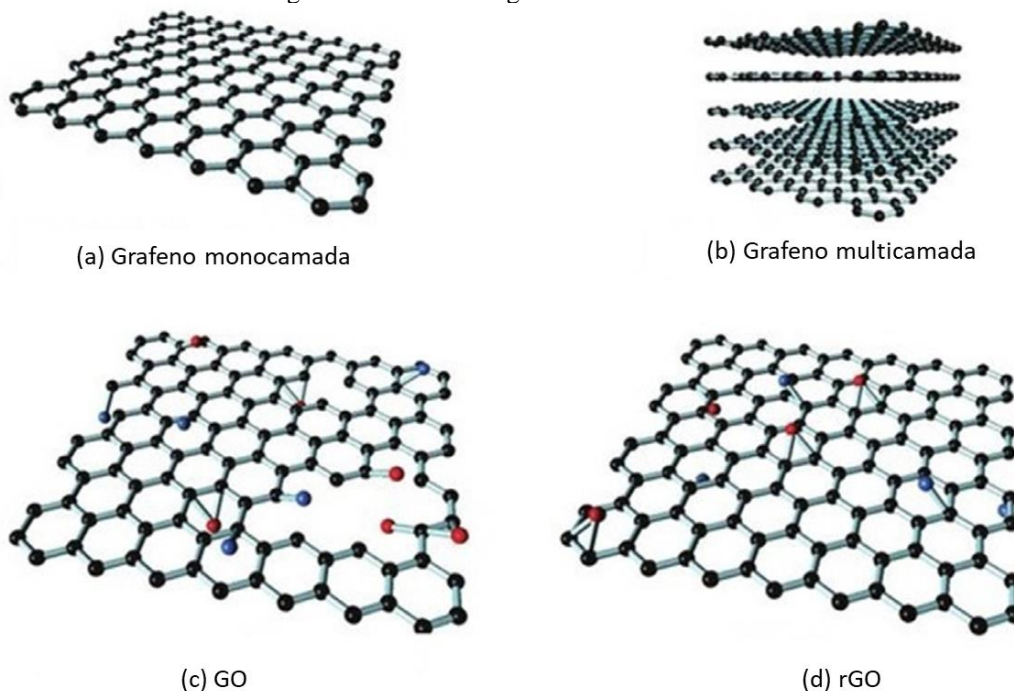


Fonte: Adaptado de Iqbal, Sakib, Iqbal, & Nuruzzaman (2020).

A forma pura do grafeno não é utilizada em função do seu baixo rendimento nos processos de síntese, sendo as formas derivadas do grafeno mais empregadas, tais como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reduzido (rGO) e óxido de grafeno reduzido funcionalizado (frGO). Essas formas derivadas do grafeno ainda apresentam propriedades semelhantes àquelas do grafeno puro. (Iqbal, Sakib, Iqbal, & Nuruzzaman, 2020)

A Figura 4 apresenta a estrutura do (a) grafeno monocamada, (b) grafeno multicamada, (c) grafeno oxidado e (d) grafeno oxidado reduzido.

Figura 4: Estrutura do grafeno e seus derivados.



Fonte: Adaptado de Iqbal, Sakib, Iqbal, & Nuruzzaman (2020).

Inicialmente, em 2004, o grafeno foi isolado a partir da esfoliação mecânica de grafite pirolítico. (Kuila, Bose, Mishra, Khanra, Kim, & Lee, 2012 *apud* Novoselov, et al., 2004)

Atualmente, a produção do grafeno pode ser classificada a partir de duas abordagens distintas: uma construtiva (*bottom-up*) e outra destrutiva (*top-down*). A via destrutiva envolve a quebra das camadas empilhadas de grafite até a formação de folhas únicas de grafeno. Já a via construtiva envolve a síntese de grafeno a partir de fontes alternativas contendo carbono. (Edwards & Coleman, 2013)

3 APLICAÇÕES

Os diversos atributos do grafeno estimularam a busca por aplicações nas mais diferentes áreas. Particularmente, a adição do grafeno a um polímero confere alterações significativas nas propriedades do nanocompósito formado. (Payandehpeyman, Mazaheri, & Khamehchi, 2020)

O grafeno tende a se aglomerar quando em uma matriz polimérica (Stankovich, et al., 2006), porém a oxidação seguida de funcionalização química promove a dispersão e estabiliza o grafeno, prevenindo a aglomeração (Wang, et al., 2018).

O grafeno funcionalizado, GO e rGO podem ser facilmente homogeneamente dispersos em diferentes matrizes poliméricas, ambas termoplásticas e termorrígidas. (Mukhopadhyay & Gupta, 2011)

O grafeno pode ser empregado como um aditivo condutor para conceder um aumento significativo na condutividade elétrica de polímeros, mesmo em pequenos volumes, próximas do limiar de percolação³. (Payandehpeyman, Mazaheri, & Khamehchi, 2020)

O processo das interações interfaciais e da formação de aglomerados de nanotubos de carbono em sistemas epoxidílicos foi estudado por Ma, et al. (2010). Foi avaliado o desempenho de adesão dos nanotubos de carbono com e sem modificações de superfície (funcionalização). No trabalho em questão, foi concluído que as concentrações de nanotubos de carbono de parede múltipla que resultaram nas maiores adesões ao sistema epoxidílico foi de 0,5% p/p.

Avila, et al. (2014) estudaram um processo de obtenção de uma resina polimérica estrutural epóxi, reforçada por nanoestruturas a base de carbono, sendo grafeno isolado ou associado aos nanotubos de carbono. Foi observado um aumento na resistência do composto modificado e um aumento da resistência pós-exposição à luz ultravioleta, indicando um processo de pós-cura. A tabela 1 apresenta os valores de tensão de arrancamento e cisalhamento em função da quantidade de grafeno e do tempo de exposição à luz ultravioleta.

³ O limiar de percolação pode ser entendido como o menor teor de aditivo condutor na matriz polimérica após o qual não há mudança significativa nas propriedades elétricas dos nanocompósitos. (Payandehpeyman, Mazaheri, & Khamehchi, 2020)

Tabela 1: Valores de tensão de arrancamento e cisalhamento em função da quantidade de grafeno e do tempo de exposição à luz ultravioleta.

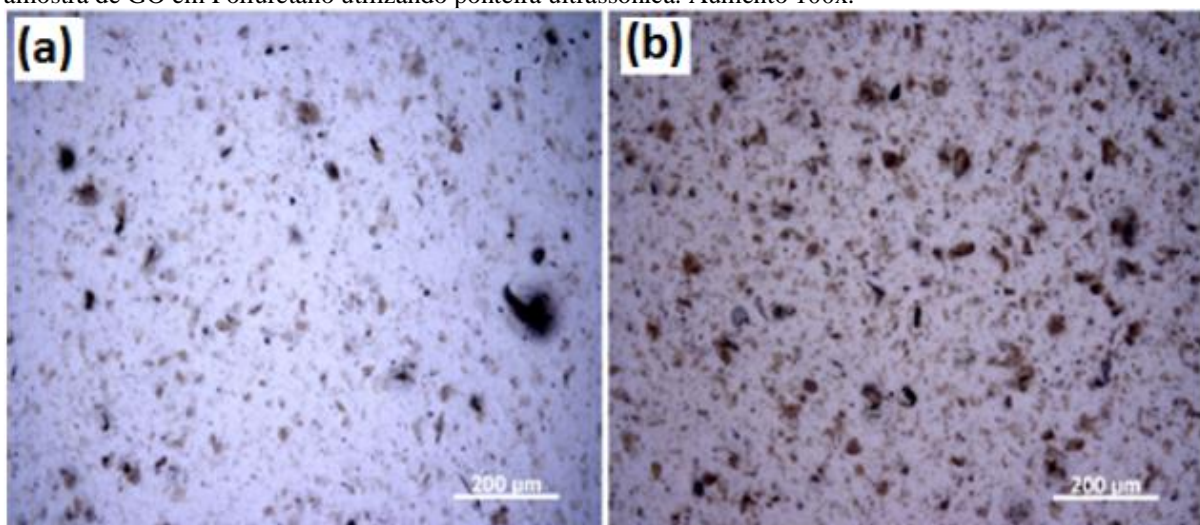
Tempo de Exposição à Luz UV (horas)	Sem Grafeno		1% Grafeno p/p		2% Grafeno p/p	
	Tensão de Arrancamento (MPa)	Tensão de Cisalhamento (MPa)	Tensão de Arrancamento (MPa)	Tensão de Cisalhamento (MPa)	Tensão de Arrancamento (MPa)	Tensão de Cisalhamento (MPa)
0	2993,8	-315,8	3266,4	-342,8	4233,3	-450,7
100	3223,0	-338,6	4187,0	-440,9	5406,4	-574,9
200	3420,0	359,8	3935,0	-417,5	5024,7	-535,4
400	3426,1	-361,2	3892,0	-409,4	5425,9	-575,9

Fonte: Adaptado de AVILA, CRUZ e NETO (2014).

A nano-modificação de adesivos por grafeno foi estudada em juntas simplesmente sobrepostas por Neto, et al. (2016). Os pesquisadores concluíram que houve aumento significativo, 57%, na resistência à tração das juntas com 2% em peso de nanofolhas de grafeno.

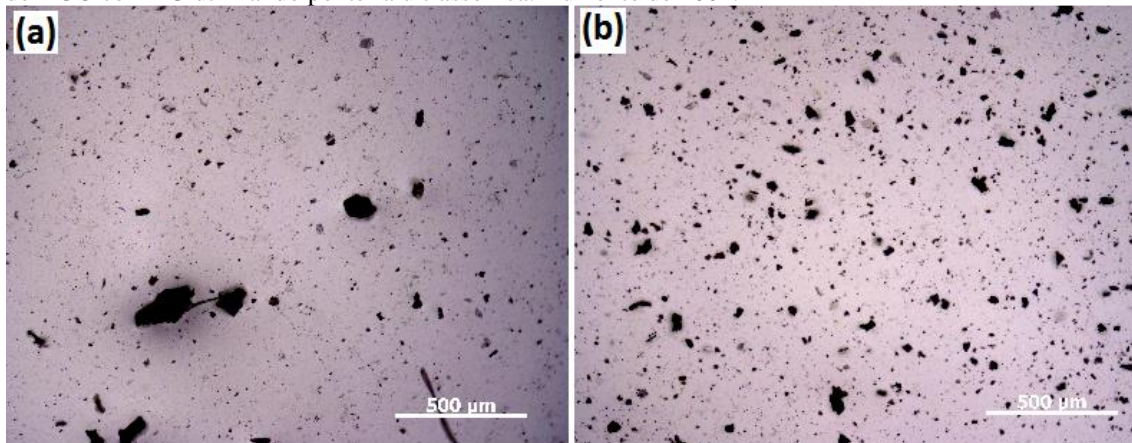
Silva (2019) avaliou comparativamente duas técnicas de dispersão de óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) em matriz de poliuretano. A Figura 5 e a Figura 6 apresentam imagens de microscopia óptica que revelam o comportamento de GO e RGO com e sem a utilização da ponteira ultrassônica para dispersão das nanopartículas. A partir de análises de microscopia foi possível concluir que os filmes poliméricos com nanocompósitos dispersos em ponteira ultrassônica apresentaram superfícies livres de aglomerados, ao contrário daquelas amostras que foram sintetizadas a partir de GO e RGO dispersos em ultrassom de bancada.

Figura 5: Microscopia óptica – (a) amostra de GO em Poliuretano sem utilizar ponteira ultrassônica, (b) amostra de GO em Poliuretano utilizando ponteira ultrassônica. Aumento 100x.



Fonte: Silva (2019).

Figura 6: Microscopia óptica – (a) amostra de RGO com PU sem utilizar ponteira ultrassônica, (b) amostra de RGO com PU utilizando ponteira ultrassônica. Aumento de 100x.



Fonte: Silva (2019).

4 CONCLUSÕES

O grafeno tem se mostrado um material com múltiplas aplicações. Particularmente a adição de grafeno em diferentes polímeros tem sido tema recorrente em trabalhos cujo foco é a otimização das propriedades desses nanocompósitos formados. Melhoras no desempenho das propriedades mecânicas e de condutividade elétrica tem sido as contribuições mais recorrentes da adição de grafeno a estruturas poliméricas.

REFERÊNCIAS

- Almutairi, Z., Jawaid, M., Saba, N., Alothman, O. Y., & Asad, M. (2020). Chapter 1 - Introduction of graphene-based nanotechnologies. Em M. Jawaid, A. Ahmad, & D. Lokhat, *Graphene-Based Nanotechnologies for Energy and Environmental Applications* (pp. 3-21). Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815811-1.00001-6>
- Ashrafi, B., Guan, J., Mirjalili, V., Zhang, Y., Chun, L., Hubert, P., . . . Johnston, A. (09 de setembro de 2011). Enhancement of mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminate composites using single-walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, 71(13), pp. 1569-1578. doi:<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.06.015>
- ASM International. (1993). *ASM Handbook - Welding, Brazing and Soldering* (Vol. 6). ASM International (American Society for Metals).
- Avila, A. F., Cruz, D. T., & Neto, A. S. (09 de 04 de 2014). Brasil Patente N° BR102014008543-2.
- Edwards, R. S., & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5, 38-51.
- Gomes, D. R., & de Andrade, H. M. (2015). AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO E DUREZA DE JUNTAS HÍBRIDAS. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA CELSO SUCKOW DA FONSECA - CEFET/RJ, Rio de Janeiro.
- Iqbal, A. A., Sakib, N., Iqbal, A. P., & Nuruzzaman, D. M. (2020). Graphene-based nanocomposites and their fabrication, mechanical properties and applications. *Materialia*, 100815.
- Kiew, S. F., Kiew, L. V., Lee, H. B., Imae, T., & Chung, L. Y. (2016). Assessing biocompatibility of graphene oxide-based nanocarriers. *Journal of Controlled Release*, 226, 217-228.
- Kuila, T., Bose, S., Mishra, A. K., Khanra, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2012). Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 1061-1105.
- Ma, P.-C., Mo, S.-Y., Tang, B.-Z., & Kim, J.-K. (maio de 2010). Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon*, 48(6), pp. 1824-1834. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.028>
- Marques, G. P. (novembro de 2014). Influência do tipo de adesivo em juntas híbridas soldadas-adesivas. Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto.
- Mukhopadhyay, P., & Gupta, R. (2011). Trends and frontiers in graphenebased polymer nanocomposites. *Plastic Engineering*, 1, pp. 32-42. doi:10.1002/j.1941-9635.2011.tb00669.x

Neto, A. S., Cruz, D. T., & Ávila, A. F. (2016). Nano-modified Adhesive by Graphene: The Single Lap-Joint Case. *Materials Research*, 16(3), pp. 592-596. doi:10.1590/S1516-14392013005000022

Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., . . . Firsov, A. (22 de outubro de 2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), 666-669.

Payandehpeyman, J., Mazaheri, M., & Khamsehchi, M. (2020). Prediction of electrical conductivity of polymer-graphene nanocomposites. *Composites Communications*, 21, 100364.

Silva, A. E. (2019). Influência da dispersão do GO e RGO em nanocompósitos de poliuretano em aplicações de membranas para permeação de gases e em recobrimentos do aço API 5L X80. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S., & Ruoff, R. S. (2006). Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry*, pp. 155-158. doi:10.1039/b512799h

Vieira Segundo, J., & Vilar, E. (2016). Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 11, 54-57.

Wang, X., Liu, X., Yuan, H., Liu, H., Liu, C., Li, T., . . . Guo, Z. (2018). Non-covalently functionalized graphene strengthened poly(vinyl alcohol). *Materials and Design*, 139, pp. 372-379.